

Geschlossen am 22. März 1898.

1898.

Nr. 4.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

R. A. C. SEEL, L. W. GILBERT, J. C. FÖRSTER.

NEUE FOLGE

BAND 64. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE 200. BANDES 4. HEFT

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND HERAUSGEGEBEN VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.



LEIPZIG, 1898.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.

Inhalt.

	Seite
1. Max Abramczyk. Ueber die Wärmemission des Steinsalzes	625
2. G. Kümmell. Die Ueberführungszahlen von Zn- und Cd-Salzen in sehr verdünnten Lösungen	655
3. J. Elster und H. Geitel. Ueber einige zweckmässige Abänderungen am Quadrantelectrometer	680
4. J. Bergmann. Zur Bestimmung der Dauer electrischer Schwingungen von grossen Perioden	685
5. G. C. Schmidt. Ueber die Beziehung zwischen Fluorescenz und Actinoelectricität	708
6. A. Heydweiller. Ueber Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den continuirlichen Uebergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand	725
7. A. Heydweiller. Neue erdmagnetische Intensitätsvariometer	785
8. G. Meyer. Eine neue Methode, die Inclination und die Horizontalintensität des Erdmagnetismus zu messen	742
9. G. Meyer. Bemerkung zu der Abhandlung „Die Diffusionsconstanten einiger Metalle in Quecksilber“	752
10. F. Auerbach. Bemerkungen über die absolute Temperatur	764
11. W. Seitz. Ueber die Bestimmung des Diffusionscoefficienten nach der electrolytischen Methode von H. F. Weber	759
12. J. A. Groshans. Ueber die latente Verdampfungswärme (L oder ldw)	776
13. J. A. Groshans. Ueber die Expansion, auch mit Bezug auf die latente Dampfwärme	789
14. R. Straubel. Theorie und Anwendung eines Instrumentes zur Messung des Astigmatismus (Astigmometer)	794
15. C. Dieterici. Zu Herrn Abegg's Kritik der Gefrierpunktbestimmungen	809
16. R. Blondlot. Ueber die Selbstinductionscoefficienten electrischer Resonatoren. Berichtigung	811
Berichtigungen	812

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.





PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 64.

1. Ueber die Wärmeemission des Steinsalzes;
von Max Abramczyk.

Einleitung.

Das Steinsalz galt lange Jahre hindurch als ein Körper, der alle Arten von Wärme gleich gut hindurchlässt. Auch die Wärme, welche vom Steinsalz selbst ausgestrahlt wird, soll nach den Behauptungen von Melloni und Knoblauch¹⁾ ebenso ungehindert durch dasselbe hindurchgehen wie diejenige des berussten Kupfers.

Hiergegen erhob Magnus²⁾ den Einwand, dass wenn das Steinsalz für alle Wärmearten völlig diatherman sei, d. h. nichts absorbiert, es auch eine Emission haben müsse, die entweder gleich Null oder sicher sehr klein sei. Durch eine Reihe einwandsfreier Versuche hat er darauf nachgewiesen, dass die Wärme, welche glatte klare Steinsalzplatten bei 150° C. ausstrahlen, vom Steinsalz in hohem Maasse absorbiert wird.³⁾ Dieser Widerspruch mit den Behauptungen der beiden obigen Forscher findet, wie Magnus gezeigt hat, darin seine Erklärung, dass beide bei ihren Versuchen niemals die Steinsalzwärme allein erhalten haben. Melloni verfuhr bei seiner Untersuchung der Diathermansie des Steinsalzes derart, dass er die strahlenden Platten auf die eine Fläche eines Würfels brachte, welcher durch Wasserdämpfe auf 100° C. erhitzt wurde, und beobachtete infolgedessen nicht nur die Steinsalzwärme, sondern auch die des Würfels. Es ist deshalb erklärlich, dass er das Steinsalz gleich gut durchlässig für sämtliche Wärmearten fand.

1) Melloni u. Knoblauch, Pogg. Ann. 139. p. 150. 1870.

2) Magnus, Pogg. Ann. 139. p. 432. 1870.

3) l. c. p. 445 ff.

Bei den Versuchen von Knoblauch war ein ähnlicher Fehler vorhanden. Seine strahlenden Steinsalzplatten wurden in einer nicht leuchtenden Weingeistflamme erhitzt. Er gab zwar an, dass seine Heizvorrichtung nicht zur Thermosäule strahlen konnte, doch scheint er sich später vom Gegentheil überzeugt zu haben, weil er die Einwände, welche Magnus gegen seine Versuchsanordnung erhob, unbeantwortet liess.

Magnus erwärmte seine Steinsalzplatten, welche an dünnen Platindrähten aufgehängt waren, in einem Strome heisser Luft und vermied bei seiner Anordnung sorgfältig alle Körper, welche irgendwie zur Thermosäule strahlen konnten. Er führte auch den Nachweis, dass warme Luft, selbst wenn sie mit Wasserdampf gesättigt ist, nicht merklich strahlt, eine Angabe, welche ich nur bestätigen kann. Wie sich erwarten liess, war die Emission des Steinsalzes, seiner geringen Absorption entsprechend, sehr klein; sie betrug nur 12 Proc. von der des beruhten Kupfers.

Um festzustellen, wie sich das Steinsalz gegen die eigene Steinsalzwärme verhält, brachte Magnus Platten von verschiedener Dicke in den Weg der Strahlen. Er beobachtete, wie schon erwähnt, dass die Steinsalzwärme in hohem Grade vom Steinsalz absorbirt wird, und zwar um so stärker, je grösser die Dicke der absorbirenden Schicht ist. Allein dies hatte seine Grenze, denn bei einer Dicke der absorbirenden Platte von 20 mm blieb die Durchlässigkeit constant, auch wenn die Dicke vervierfacht wurde. Magnus schliesst daraus, dass das Steinsalz mindestens zwei Arten von Wärme aussenden müsse, eine nämlich, die in hohem Maasse absorbirt wird, und die er die „eigentliche Steinsalzwärme“ nennt. Die andere dagegen wird vom Steinsalz nicht oder nur sehr wenig absorbirt weil sie durch eine 80 mm dicke Platte in gleichem Grade wie durch eine solche von 20 mm Dicke geht. Bei diesen Versuchen betrug die Dicke des strahlenden Steinsalzes 2,5 mm. Als dickere Platten zur Emission gebracht wurden, strahlten dieselben nicht nur mehr Wärme aus als dünnere, sondern diese Wärme wurde auch in grösserem Verhältniss vom Steinsalz hindurchgelassen. Magnus erklärt dies in der Weise, dass durch die grössere Dicke die „eigentliche Steinsalzwärme“ nicht vermehrt würde, dagegen aber derjenige Theil, welcher

vom Steinsalz gut hindurchgelassen wird. Die vom Steinsalz auch in grösserer Dicke nicht merklich absorbirte Wärmeart beträgt nach Magnus 20 Proc. der gesammten Strahlung. Trotzdem hält Magnus die Wärme des Steinsalzes für monothermisch, gerade wie sein „Dampf“ monochromatisch ist.

Alle seine Versuche beziehen sich auf Steinsalz von 150°C. , auch giebt er an, dass die Qualität der Wärme sich nicht änderte, wenn er mit der Temperatur auf 110°C. herunterging. Die Werthe der Durchlässigkeit blieben dieselben.

Baur¹⁾ schliesst aus Versuchen, dass der Absorptionscoefficient²⁾, wenn die Temperaturdifferenz zwischen emittirender und absorbirender Platte von 270°C. auf 75°C. heruntergeht, wächst und wahrscheinlich einen sehr hohen Werth erreicht, wenn die Temperaturdifferenz gleich Null geworden ist. Er ist der Ansicht, dass die von Magnus als „zweite Wärmeart“ angegebene Strahlung nicht von Verunreinigungen im Steinsalz herrührt.

Bei Baur's Versuchen, zu welchen ein verhältnissmässig unempfindliches Bolometer — Galvanometer benutzt wurde, liegt der Verdacht vor, dass seine Beobachtungen nicht einwandfrei sind, weil die von ihm angegebenen Zahlen zu gross sind.

Der Zweck der folgenden Arbeit war, die demnach noch nicht erledigten Fragen zu prüfen, nämlich:

1. Ist anzunehmen, dass die Steinsalzwärme monochromatisch ist?
2. Falls sie sich nicht als solche erweist, wie weit können Verunreinigungen des Steinsalzes dieses Verhalten erklären?
3. Convergirt der Absorptionscoefficient für abnehmende Temperaturdifferenz gegen einen ausserordentlich hohen Werth?

Beschreibung der Apparate und Versuchsanordnung.

Das Galvanometer.

Als Galvanometer diente ein solches von du Bois und Rubens, dessen vier Spulen auf 80 Ohm Widerstand geschaltet waren. Es wurde das kleinste Magnetsystem benutzt, bei welchem aber der Spiegel durch einen grösseren von 10 mm

1) Baur, Wied. Ann. 19. p. 20. 1883.

2) Der Absorptionscoefficient ist ohne Berücksichtigung der Reflexion berechnet.

Durchmesser ersetzt war. Da das System hierdurch schwerer war als im normalen Zustande, so war es nicht möglich, auf mehr als 7 sec Schwingungsdauer zu astasiren. Um trotzdem eine möglichst grosse Empfindlichkeit zu erhalten, wurde die Scala 5 m vom Instrument entfernt aufgestellt und ihr Spiegelbild mit einem stark vergrössernden Fernrohr beobachtet. 1 Scth. entsprach im Maximum einem Strom von $1,2 \cdot 10^{-10}$ Amp. Die meisten Beobachtungen wurden bei einer Empfindlichkeit von $2,6 \cdot 10^{-10}$ angestellt, andere bei noch geringerer Empfindlichkeit.

Das Bolometer.

Das Bolometer wurde mit Rücksicht auf spätere Untersuchungen möglichst klein construirt. Es war im wesentlichen nach dem Verfahren von Lummer-Kurlbaum hergestellt und unterschied sich von diesem nur durch die Art der Befestigung der Gitter an den Rähmchen. Die Art des Ankittens der Gitter an den Rahmen, wie dies bei Lummer-Kurlbaum geschieht, entsprach nicht den Anforderungen, welche ich an meine Bolometer stellte, da dieselben später auf ca. 200° C. erhitzt werden sollten.

Die Bolometer sind folgendermaassen beschaffen. Aus Platinsilberblech wurde ein Gitter von 10 Streifen geschnitten, welche 0,5 mm breit und, abgesehen von den Knotenpunkten, 10 mm lang waren. Die Streifen hatten einen Abstand von 0,5 mm, sodass die gesammte absorbirende Oberfläche nicht ganz einen Quadratcentimeter betrug. Diese Gitter wurden auf einen Rahmen von Serpentin¹⁾ aufgesetzt, mit Kolophoniumlösung provisorisch an diesen befestigt und gerade gerichtet. Sodann wurden die Knotenpunkte der Streifen mit Hülfe zweier Platten aus Serpentin, welche auf die Rahmen genau abgeschliffen waren und an diesen angeschraubt werden konnten, fest an die entsprechenden Leisten des Rahmens angepresst. Hierdurch waren die Gitter in ihrer Lage sicher fixirt.

Fig. 1 zeigt eines dieser Gitter in natürlicher Grösse. Hierin sieht man bei *k* und *k'* zwei Contactklemmen, welche

1) Der Serpentin ist dem Schiefer vorzuziehen, weil er widerstandsfähiger ist, sich leicht bearbeiten lässt und electrisch gut isolirt. Nicht jeder Serpentin ist brauchbar, der von mir benutzte war von der Sächsischen Serpentinsteingeseilschaft zu Zöblitz in Sachsen geliefert.

durch Anpressen an den Rahmen die Enden des Gitters gleichzeitig an diesem festhalten und so einen guten Contact sichern. Die stromzuführenden Drähte werden an den Contactklemmen befestigt. Bei i und i' hat der Rahmen ferner zwei Durchbohrungen, um ihn im Apparat befestigen zu können. Die Grösse des Rahmens betrug 18×18 mm, der Ausschnitt 10×12 mm. Nach dem Abätzen des Silbers war das Platin nur $\frac{1}{1000}$ mm dick, und der Widerstand ergab sich in Uebereinstimmung mit der Berechnung zu ca. 35 Ohm. Die beiden für die vorliegende Untersuchung benutzten Bolometer hatten 35,35 Ohm bez. 35,37 Ohm Widerstand.

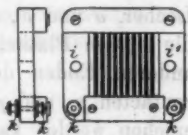


Fig. 1.

Eines dieser Bolometer wurde mehrere Stunden auf eine Temperatur von 200°C . erwärmt, um es auf seine Güte zu prüfen. Während der Erwärmung dehnten sich die Streifen aus, sodass sie nicht mehr genau in derselben Ebene lagen, nach dem Abkühlen kehrten sie wieder in ihre frühere

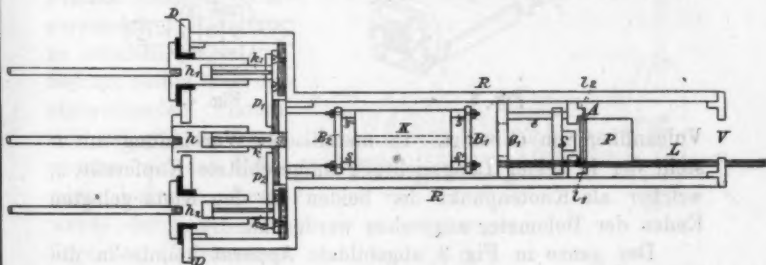


Fig. 2.

Lage zurück, und der Widerstand des Bolometers war nach den Versuchen der gleiche wie vorher. Die Bolometer können also bis 200°C . erhitzt werden, ohne Schaden zu nehmen.

Das der Strahlung ausgesetzte Bolometer war mit Russ geschwärzt worden.

Weitere Apparate.

Zwei solcher Bolometer B_1 und B_2 wurden, wie Fig. 2 und 3 zeigen, zu beiden Seiten eines 25 mm langen und 18 mm dicken runden Messingklotzes K befestigt, indem sie mit den

Durchbohrungen i und i' auf zwei Säulen s und s' geschoben wurden, welche in den Klotz K eingeschraubt waren. Wurde das Bolometer B_1 der Strahlung ausgesetzt, so war B_2 durch K vollkommen beschattet. Der Klotz ist ferner nahe dem Rande in seiner Längsrichtung durchbohrt, um dem vorderen Bolometer B_1 Strom zuführen zu können. Das eine Ende eines jeden Bolometers war mit K leitend verbunden. K selbst war auf einem 40 mm langen gewölbten Messingblech aufgeschraubt, welches an der runden, 8 mm langen Kapsel C angelötet war. Der Deckel der Kapsel hat, wie in Fig. 4 ersichtlich, zwei Löcher, o und o' , durch welche, gut von C electricisch isolirt, die beiden Platindrähte d_1 und d_2 gehen, welche die beiden anderen Enden der Bolometerwiderstände mit den Kupfercontacts p_1 und p_2 verbinden, deren Form aus den Figuren ersehen werden kann. p_1 und p_2 sind durch eine Scheibe aus

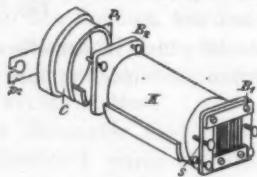


Fig. 3.



Fig. 4.

Vulcanfiber von C isolirt. In metallischer Verbindung mit C steht der in seiner Längsrichtung aufgeschlitzte Kupferstift k , welcher als Knotenpunkt der beiden an den Klotz gelegten Enden der Bolometer angesehen werden kann.

Der ganze in Fig. 3 abgebildete Apparat konnte in die 22 mm weite, 18 cm lange und 3 mm starke Messingröhre R (Fig. 2) hineingebracht werden, welche in eine 60 mm weite und 20 mm lange Büchse von 3 mm starkem Messingblech eingesetzt war. Hierbei griffen die Kupferplatten p_1 und p_2 über die in der Büchse befindlichen, gleichfalls aufgeschlitzten Kupferstifte k_1 und k_2 und standen so in guter Leitung mit diesen, welche sowohl voneinander als von der Büchse durch Vulcanfibre isolirt waren. k , k_1 , k_2 liegen in derselben Ebene. Von ihnen wird die Leitung durch die drei an dem Deckel D angeschraubten Kupferhülsen h , h_1 , h_2 abgenommen, in welche drei 60 cm lange, 2 mm dicke Kupferdrähte eingeschraubt sind,

die zu den Compensationswiderständen und der Brücke führen. Beim Einsetzen des Deckels D in die Büchse schieben sich die Hülzen h über die Kupferstifte k und bilden einen innigen Contact mit ihnen. Die Hülzen h_1 und h_2 sind von D isolirt.

Wie man sieht, gestattet die Construction, den Apparat leicht auseinander zu nehmen und zusammen zu setzen. Die ganze Contactvorrichtung ist, in Hinsicht auf spätere Versuche, bei welchen der Apparat auf höhere Temperatur gebracht werden soll, derart getroffen, dass Thermoströmen so sehr als möglich vorgebeugt wird. Es sind deshalb heterogene Metalle nach Möglichkeit vermieden, und sämtliche Kupferarmaturen aus einem und demselben Stück Kupfer herausgeschmiedet.

In die Röhre R konnte auf der anderen Seite bei V ein Apparat eingesetzt werden, welcher die absorbirenden Substanzen in Form von Platten enthielt. Um einwandfreie Resultate zu erhalten, ist es unbedingt nöthig, dass die absorbirenden Platten sich auf gleicher Temperatur wie das Bolometer befinden, dieses wurde durch die vorliegende Construction

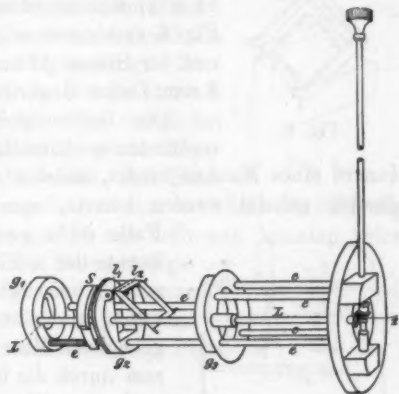


Fig. 5.

erreicht. Der Apparat ist in Fig. 5 dargestellt. Die drei Messingringe g_1 , g_2 , g_3 passen genau in die Röhre R und sind durch mehrere Messingstangen e fest miteinander verbunden. Ferner ist noch die Leitspindel L vorhanden, welche in g_1 und g_3 gelagert ist. Zwischen g_1 und g_2 trägt die Spindel den Support S , welcher durch Drehung von L um ihre Axe vor- oder rückwärts bewegt werden kann. g_2 dient zur Aufnahme der absorbirenden Platten und ist zu diesem Zweck mit Lagern l_1 und l_2 versehen. Die Kassetten (Fig. 6), welche die absorbirenden Substanzen enthalten, werden zwischen die Lager l_1 und l_2 gelegt, und ein Stift A durch letztere und die

Kassette geschoben, welcher als Drehungsaxe für dieselbe dient. Wird der Support durch Drehung der Spindel L nach g_2 hin bewegt, so drückt derselbe die Platte P in die Höhe und entfernt sie so aus dem Strahlengang, bei entgegengesetzter Drehung fällt die Platte durch ihr eigenes Gewicht herunter. g_3 ist noch vermittelt der Messingstangen e mit einer etwas grösseren Messingplatte verbunden, welche eine Zahnradübersetzung z trägt, mit Hilfe derer die Spindel L leicht und schnell gedreht werden kann, ohne dem Bolometer irgendwie mit der Hand zu nahe zu kommen, und so die Platten in den Strahlengang ein- und ausgeschaltet werden können. An g_1 und g_2 sind noch zwei Diaphragmen von 11×11 mm angebracht. Die Kassetten, in Fig. 6 verkleinert abgebildet, sind für Platten von der Grösse 15 mm im Quadrat und 1 bis 3 mm Dicke eingerichtet.



Fig. 6.

Die Bolometerröhre mit allen in ihr vorhandenen Einrichtungen passte in das Innere eines Mantels hinein, welcher eventuell durch Wasserdämpfe geheizt werden konnte, was aber im vorliegenden Falle nicht geschah. An dem Mantel konnte der in Fig. 7 dargestellte Wasserschirm befestigt werden. Derselbe besteht aus einem, zu einem Rohr N gebogenen Messigblech, in dessen Innerem durch die beiden 5 cm voneinander entfernten Wände w_1 und w_2 ein Raum abgetheilt ist, durch welchen beständig Wasser fließen konnte. Ein Messing-

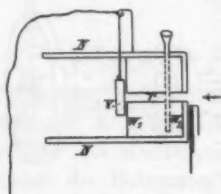


Fig. 7.

röhr r , welches durch eine Klappe v verschlossen werden konnte, durchsetzt den von w_1 und w_2 begrenzten Raum und gestattet die Belichtung des Bolometers. Die ganze in Fig. 7 abgebildete Vorrichtung will ich im Folgenden immer kurz als Schirm bezeichnen, denn sie diente dazu, das Bolometer vor fremder Strahlung zu schützen. War der Schirm am Schutzmantel befestigt, so blieb zwischen der Bolometerröhre und der Klappe v noch ein verfügbarer Raum, in welchen eine Schale mit Chlorcalcium gebracht werden konnte, um die Luft im Inneren des Apparates zu trocknen. Die Axe

des Rohres r fiel mit derjenigen der Bolometerröhre R zusammen, sodass nur nahezu parallele Strahlen zum Bolometer gelangen konnten.

Mit Hülfe dieses Schirmes war es möglich, das Bolometer angenähert auf constanter Temperatur zu erhalten und die fremde diffuse Strahlung, welche theils von der Heizvorrichtung, theils von den Zimmerwänden herrührte, zu beseitigen.

Unmittelbar vor dem Schirm stand die Heizvorrichtung, durch welche die strahlenden Körper erwärmt wurden. Sie bestand aus einem 30 cm langen Eisenblech, dessen Form aus Fig. 8 ersichtlich ist. Die beiden Lappen n und n' verhindern, dass die Verbrennungsgase der unter dem Blech stehenden Bunsenbrenner zum Bolometer strahlen können. Jeder störende Einfluss derselben ist durch die Grösse des Heizbleches völlig beseitigt. Zum Erwärmen waren je nach der Temperatur ein oder zwei Brenner nöthig. Um möglichst gleichen Gasdruck zu haben, war ein Regulator in die Leitung eingeschaltet. Die Heizvorrichtung befand sich ungefähr 15 mm unterhalb der Oeffnung des Schirmes, und da sie nur 15 mm breit war, konnten keine Wärmestrahlen von ihr zum Bolometer gelangen. Trotz der Nähe der Flammen blieb die Temperatur des Schirmes genügend constant, was der Dicke der Wasserschicht zu verdanken ist.

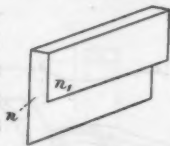


Fig. 8.

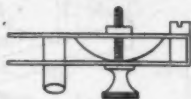


Fig. 9.

Die zu erwärmenden Steinsalzplatten wurden nicht direct auf das Heizblech gestellt, sondern waren von ihm durch eine Scheibe gut ausgeglühter Asbestpappe getrennt. Die Erwärmung geschah theils durch Leitung, theils durch den vom Blech aufsteigenden heissen Luftstrom. Dass letzterer nicht zum Bolometer strahlte, davon konnte man sich leicht durch Fortnehmen der strahlenden Platte überzeugen. Es fand dann bei Oeffnung der Verschlussklappe v keine Einwirkung auf das Bolometer statt.

Um die Temperatur der strahlenden Platte zu bestimmen, wurden zwei Messingklammern, Fig. 9, an dieselben angeschraubt, welche Hülsen zur Aufnahme der Thermometer be-sassen. Die Temperatur wurde an beiden abgelesen, und falls

Die Brücke.

Die beiden Bolometer bilden zwei Zweige der Wheatstone'schen Brückencombination, die beiden anderen wurden aus Manganindrähten von gleichem Widerstand wie die Bolometer hergestellt. Um die Brücke stets auf Null einstellen zu können, war in den einen compensirenden Zweig ein Compensator eingeschaltet, welcher in Fig. 11 abgebildet ist. Derselbe besteht aus zwei 60 cm langen, 0,8 cm weiten Glasröhren r und r' , in welche die Drähte D_1 und D_2 eingekittet, und welche mit Quecksilber gefüllt sind. Sie werden durch die Korke k_1 und k_2 zusammengehalten. In beide Röhren tauchte der U-förmig gebogene, vollständig amalgamirte Messingdraht F , welcher durch den Glasstab S in ihnen verschoben werden konnte. Hierdurch konnte der Widerstand des einen Zweiges um kleine Beträge geändert, und die Brücke genau auf Null eingestellt werden. Die ganze Vorrichtung war in einen langen Holzkasten eingesetzt und mit Watte umgeben. Um den Stab S sicher verschieben zu können, ist über den Kork k_2 ein weites Glasrohr gestülpt, welches oben den Kork k_3 enthält, durch den der Stab S geht.

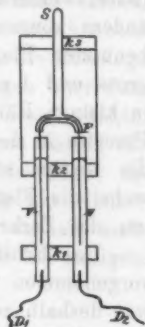


Fig. 11.

Der Compensator, sowie die übrigen Apparate standen so nahe am Fernrohr, dass sie zu erreichen waren, ohne dass man sich vom Platz zu erheben brauchte. Das Galvanometer konnte mittels einer Wippe leicht in die Brücke eingeschaltet werden, welche gleichzeitig durch Umlegen nach der anderen Seite die Empfindlichkeit zu messen gestattete, was während einer Versuchsreihe öfters geschah.

Der benutzte Hauptstrom betrug 0,04 Amp. Bei diesem Strome verhielt sich das Galvanometer vollkommen ruhig.

Das Steinsalz.

Zum Strahlen wurden Steinsalzplatten von verschiedener Dicke benutzt. Dieselben hatten eine Grösse von 45 mm im Quadrat, waren vollkommen klar und durchsichtig sowie frei

von Einschlüssen, die etwa für das blosse Auge sichtbar gewesen wären. Ausserdem waren sämtliche Platten planparallel geschliffen und auf beiden Seiten gut polirt. Es wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, das Steinsalz vor Feuchtigkeit zu schützen, und wurden die Platten aus diesem Grunde in Exsiccatoren über Chlorcalcium aufbewahrt. Um aber sicher zu gehen, dass sich nicht etwa, kurz bevor die Platten zum Versuch verwendet wurden, Feuchtigkeit auf ihnen niederschlagen konnte, wurden dieselben an einem wärmeren Orte aufbewahrt, als der war, welcher zur Beobachtung diente. Diese Vorsicht war unbedingt nöthig, weil eine auf der Oberfläche vorhandene Steinsalzlösung nicht nur diese beschädigt hätte, sondern auch das Emissionsvermögen bedeutend hätte ändern können. Dasselbe gilt auch von den zur Absorption benutzten Platten, dieselben waren nur 15 mm im Quadrat gross und 1 mm, 2 mm und 3 mm dick. Sie befanden sich in kleinen Rähmchen aus Messing und wurden mit Hilfe der Pincette in den Apparat eingesetzt. Es war auch erforderlich, die Platten sämtlich von Zeit zu Zeit frisch zu poliren¹⁾, wobei die Platten in Korkfassungen gesetzt wurden, welche, um das Zerkratzen zu vermeiden, mit Seide versehen waren.

Das Erhitzen der Platten musste langsam und vorsichtig vorgenommen werden, da das Steinsalz leicht zerspringt. Es war deshalb zweckmässig, die Untersuchung mit der Strahlung bei niederen Temperaturen zu beginnen, und allmählich während der Versuche die Temperatur zu steigern. Dieses Verfahren ist auch bei fast allen Versuchen beibehalten worden, und es ist mir beim Erhitzen keine Platte zersprungen. Weit gefährlicher dagegen ist das Abkühlen, bei welchem mehrere Platten Schaden genommen haben. Das Erwärmen des Steinsalzes geht nur langsam vor sich und erforderte stets eine Stunde Zeit, ehe die Temperatur so constant geworden war, dass an das Beobachten gedacht werden konnte. War die Luft im Zimmer ruhig, so blieb auch die Temperatur gut constant, war dies aber nicht der Fall, so schwankte sie

1) Als Polirmaterialien können vortheilhaft fein geschlemmtes Baryumsulfat, Flanell und Seide verwendet werden. Die Seide war gute weisse Atlasseide; es wurde stets in der Richtung des Striches der Seide polirt.

innerhalb mehrerer Grade auf und ab. Es war deshalb unbedingtes Erforderniss, jedem Luftzug vorzubeugen, weil sonst die Beobachtungen fehlerhaft wurden.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass zu einer Beobachtungsreihe von 5 Punkten bei verschiedenen Temperaturen stets eine Zeit von 6 bis 7 Stunden erforderlich war, es setzte dies aber möglichst günstige Bedingungen voraus. War nämlich im Freien die Luft ruhig oder wenig bewegt, so reichte diese Zeit stets aus, herrschte aber eine stärkere Luftströmung oder gar heftiger Wind, so war das Beobachten sehr erschwert oder gänzlich unmöglich. Die Schuld hieran trug in den meisten Fällen das sehr empfindliche Bolometer, welches den Luftströmungen eine verhältnissmässig grosse Fläche darbot, und alle Schutzmaassregeln, welche getroffen wurden, konnten nicht verhindern, dass bei ungünstiger Witterung die Ruhelage des Galvanometers sich infolge der Luftströmungen über dem Bolometer beständig änderte oder hin- und herschwankte. Leider gab es im Laufe dieses Winters, während dessen die vorliegenden Versuche ausgeführt wurden, viele Tage, an welchen die Witterung für die Arbeit ungünstig war, sodass häufig vergeblich beobachtet wurde. Es wurden deshalb auch nur diejenigen Beobachtungen verwerthet, welche bei ruhigem Wetter angestellt waren.

Der erste Ausschlag des Galvanometers.

Vor Beginn der eigentlichen Versuche erschien es nöthig Gewissheit darüber zu erlangen, in welcher Beziehung der erste Ausschlag des Galvanometers zur Strahlung steht. Es muss zwar von vornherein zugegeben werden, dass dem ersten Ausschlag des Galvanometers eine Gesetzmässigkeit zu Grunde liegen muss, weil seine Beobachtung gut übereinstimmende Werthe liefert, doch ist sein Zusammenhang mit der Strahlung keineswegs so klar. Aus theoretischen Betrachtungen ergibt sich, dass der erste Ausschlag jedenfalls in keiner einfachen Beziehung zur Strahlung steht.

Hr. Rubens¹⁾ hat schon früher den Nachweis gebracht, dass die Temperaturerhöhung des Bolometers proportional ist

1) Rubens, Wied. Ann. 37. p. 257. 1889.

der Energie der Strahlung, durch welche sie hervorgebracht wird, aber seine diesbezüglichen Betrachtungen rechtfertigen nicht, dass auch der erste Ausschlag des Galvanometers als Maass für die Energie der Strahlung gelten kann. Merrit¹⁾ hat gezeigt, dass der erste Ausschlag in constantem Verhältniss zur definitiven Ablenkung der Galvanometernadel steht, und empfiehlt aus diesem Grunde, nur den ersten Ausschlag zu beobachten. Aus seiner Arbeit folgt ferner, dass die Ausschläge, welche man erhält, wenn das Bolometer gleiche Zeiten bestrahlt wird, den betreffenden Strahlungen proportional sind. Erfolgt der erste Ausschlag stets in derselben Zeit, so ist er demnach als ein richtiges Maass der auffallenden Energie zu betrachten.

Zur Prüfung wurden noch die nachstehenden Versuche angestellt. Eine Platte wurde auf eine bestimmte constante Temperatur erhitzt und in bestimmte Entfernung vom Bolometer gebracht. Es wurden sodann diejenigen Galvanometerausschläge abgelesen, welche man erhielt, wenn bei directer Strahlung das Bolometer 3 sec und 6 sec bestrahlt, und wenn der der Strahlung entsprechende erste Ausschlag beobachtet wurde. Das Gleiche wurde nach Einschaltung einer absorbirenden Platte ausgeführt. Der Sicherheit halber wurden mehrere Beobachtungsreihen bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Der Ausschlag nach 3 sec war leichter und sicherer abzulesen als derjenige nach 6 sec, weil die Schwingungsdauer bei diesen Versuchen nur wenig mehr als 3 sec betrug. Die folgende Tabelle enthält einige Werthe, wie sie sich bei einer Emissionstemperatur von 54° C. ergaben.

	Directe Strahlung	Verhältniss	Durchgel. Strahlung	Verhältniss
3 sec	36		17,6	
6 sec	23	1,565	11,33	1,555
1. Ausschlag	41	1,780	20,25	1,780

Die erste und die dritte Columnne enthalten die Galvanometerablenkungen der Strahlung durch Luft bez. Steinsalz für 3 sec, 6 sec und den ersten Ausschlag. In der zweiten und

1) Merrit, Americ. Journ. of Science 41. p. 417. 1891.

vierten Columnne sind die Verhältnisse dieser Zahlen angeführt. Die letzteren stimmen, wie man sieht, so gut überein, als man es nur verlangen kann. Der erste Ausschlag, verglichen mit demjenigen nach 6 sec, giebt sowohl beim Durchgang durch Luft als durch Steinsalz beidemale den Werth 1,78. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, bei verschiedenen Strahlungstemperaturen angestellt und lieferten stets gut übereinstimmende Werthe. Hieraus geht hervor, dass Strahlungen miteinander verglichen werden können, indem man sie gleiche Zeiten unter gleichen Bedingungen auf das nämliche Bolometer einwirken lässt, und ferner, dass bei meinem Instrument der erste Ausschlag stets in gleichen oder nahezu gleichen Zeiten stattfindet. Auch Lummer und Kurlbaum¹⁾ haben beobachtet, dass bei ihrem Bolometer der erste Ausschlag des Galvanometers stets in ungefähr 8 sec erreicht wurde.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass der erste Ausschlag als ein Maass für die Strahlung angesehen werden kann. Er wurde immer benutzt.

Beobachtungen.

Ist die Steinsalzwärme monochromatisch?

Im Folgenden wurde zunächst untersucht, in welchem Maasse die Wärme, welche eine 7 mm dicke Steinsalzplatte bei verschiedenen Temperaturen aussendet, von Steinsalzplatten von 1, 2 und 3 mm Dicke durchgelassen wird. Zu diesem Zweck wurde zunächst der Galvanometerausschlag beobachtet, welcher sich bei der Strahlung durch Luft ergab, und gleich darauf die absorbirende Platte vorgeschaltet, welche sich auf derselben Temperatur wie das Bolometer befand. Aus zehn solchen Beobachtungen jederseits wurde der Mittelwerth genommen, und die durchgelassene Menge in Procenten der auffallenden berechnet. Die Temperatur des Bolometers sowie der absorbirenden Platte war bei sämtlichen Beobachtungen nahezu 15° C. und wurde, falls sie 1° oder 2° C. höher war, was im Laufe einer Beobachtungsreihe gewöhnlich eintrat, in der Weise auf 15° C. reducirt, dass der Ueberschuss über

1) Lummer und Kurlbaum, Wied. Ann. 46. p. 204. 1892.

15° C. von der Temperatur der emittirenden Platte abgezogen wurde, damit die Resultate vergleichbar waren.

Da die Untersuchungsmethode es nicht erlaubte, die absorbirenden Platten sofort auszuwechseln, so blieb stets während einer Beobachtungsreihe dieselbe absorbirende Platte vor dem Bolometer. Es war aber nicht möglich bei der nächsten Versuchsreihe mit einer dickeren Platte wiederum die gleichen Temperaturpunkte der strahlenden Platte zu erhalten wie bei der vorhergehenden, und mussten deshalb die Resultate durch die graphische Darstellung vergleichbar gemacht werden.

Die folgenden drei Tabellen geben die Resultate, wie sie bei der Strahlung einer 7 mm dicken Steinsalzplatte erhalten wurden, wenn Platten von 1, 2 und 3 mm absorbirten. Die Tabellen sind ohne Erläuterung verständlich. In der ersten, welche die Absorption einer 1 mm dicken Platte enthält, sind auch noch die Galvanometerausschläge bei directer Strahlung und nach Einschaltung der absorbirenden Platte angegeben. Die Temperatur derselben war 15° C.

Tabelle I.

Es strahlt 7 mm dickes Steinsalz.
Es absorbirt 1 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	27,5°	37,5°	52°	77,5°	101°
Galvanometerausschlag bei directer Strahlung	37,1	63,7	116,9	204,7	316,7
Galvan.-Ausschlag bei Absorption	15,0	30,8	59,3	107,6	171,8
Durchlässigkeit in Procenten	40,56	48,57	50,71	52,57	54,24

Es absorbirt 2 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	27,5°	35°	47,5°	77,5°	101,5°
Durchlässigkeit in Procenten	31,05	33,73	39,27	42,93	44,0

Es absorbirt 3 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	25°	34°	43°	53,5°	81°
Durchlässigkeit in Procenten	23,68	32,82	37,24	39,16	40,0

Wie man schon aus diesen Zahlen ersehen kann, nimmt die Durchlässigkeit mit abnehmender Temperatur des strah-

lenden Steinsalzes ab. Besser noch als diese Zahlen giebt die graphische Darstellung in der Fig. 12 ein Bild von der Abnahme der Durchlässigkeit mit der Temperatur. Bei allen drei Curven nimmt dieselbe anfänglich nur langsam und proportional mit der Temperatur ab. Von 50° C. aber findet diese Proportionalität nicht mehr statt, sondern die Durchlässigkeit nimmt schneller ab als die Temperatur, und zwar scheint die Abnahme umso beschleunigter zu werden, je geringer die Temperaturdifferenz zwischen emittirender und absorbirender Platte wird.

Die Curve III liegt der Curve II sehr nahe. Wenn die Steinsalzwärme einigermaassen homogen wäre, so müsste, dem Absorptionsgesetze entsprechend, die Entfernung grösser sein.

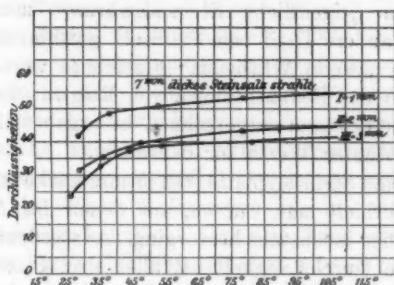


Fig. 12.

Berechnet man den Absorptionscoefficienten aus den Curven, so ergibt sich kein constanter Werth für denselben.

Magnus hielt die Steinsalzwärme, wie schon in der Einleitung erwähnt, für „monothermisch“. Unter dieser Annahme hätte sich aus allen Beobachtungen für jede Temperatur ein constanter Absorptionscoefficient ergeben müssen. Da dies nicht der Fall war, wurden die Versuche mehrmals, auch mit den frisch polirten Platten, wiederholt. Aber auch ganz neue absorbirende Platten, welche aus dem reinsten Steinsalz, das erhältlich, hergestellt waren, entsprachen nicht den gehegten Erwartungen. In allen Fällen stimmten die Resultate mit den früheren gut überein.

Betrachtet man die Curven der 2- und 3 mm-Platte, so hat es den Anschein, als ob fast die gesammte absorbirbare

Wärme von der 2 mm dicken Platte bereits absorbiert ist, sodass für die 3 mm dicke Platte nur noch verhältnissmässig wenig übrig bleibt. Es wäre nun interessant gewesen, zu erfahren, wie sich eine 4 mm dicke Platte gegen die Steinsalzwärme verhält, ob diese etwa gar Resultate liefern würde welche mit denen der 3 mm dicken Platte übereinstimmen. Allein die Dimensionen meines Apparates gestatteten nicht mehr die Anwendung einer solchen Platte, weil die Bolometer-röhre zu eng war. Soviel aber sagen die Curven aus, dass die Wärme, welche die 7 mm dicke Steinsalzplatte aussendet, nicht homogen ist. Sie ist mindestens zweierlei Art und besteht aus einem Theil Strahlen, die vom Steinsalz stark absorbiert werden, und welche ich im Folgenden stets, mit Magnus, die „eigentliche Steinsalzwärme“ nennen werde, während der andere Theil vom Steinsalz gut hindurch gelassen wird, und als „zweite Wärmeart“ bezeichnet werden soll.

Auch aus den Beobachtungen von Magnus habe ich den Absorptionscoefficienten ausgerechnet, es ergab sich aber auch hier kein constanter Werth für denselben.

Wurde eine Steinsalzplatte von 5 mm Dicke zur Emission gebracht, so erhielt man Curven, aus denen der Absorptionscoefficient wieder inconstant hervorging. Ausserdem aber zeigte sich, dass die Durchlässigkeit bei allen drei Platten geringer geworden war. Dies stimmt vollkommen mit den Angaben von Magnus überein, nach welchen die Wärme, die von einer dickeren Platte ausgestrahlt wird, reicher an nicht absorbirbaren Strahlen sein soll, als die einer dünneren Platte. War die emittirende Platte nur 3 mm dick, so war die Durchlässigkeit noch geringer als im vorhergehenden Falle. Bei ca. 70° C. gingen von ihrer Wärme nur 33,5 Proc. im Mittel durch eine 3 mm dicke absorbirende Platte, während die nämliche Platte von der Strahlung einer 7 mm dicken Platte 40 Proc. hindurchliess.

Aus allen diesen Versuchen kann man schliessen, dass die Steinsalzwärme auch nicht angenähert monochromatisch ist.

Flüssigkeitseinschlüsse im Steinsalz und ihr Einfluss auf die Emission desselben.

Steinsalz enthält, wie dem Mineralogen bekannt, mikroskopische, ungleichmässig durch die Masse vertheilte Flüssig-

keitseinschlüsse. Diese werden auch zur Emission des Steinsalzes beitragen, und da die von ihnen ausgestrahlte Wärme vermuthlich eine ganz andere Zusammensetzung hat, wie die des Steinsalzes, da sie ferner in verschiedenen Stücken auch eine andere Vertheilung besitzen, war es denkbar, dass die als „zweite Wärmeart“ angegebene Strahlung von diesen unsymmetrisch angeordneten Flüssigkeitseinschlüssen herrühren konnte. Wahrscheinlich bestehen dieselben nur aus Steinsalzlösung, welche ein viel höheres Emissionsvermögen für Wärme hat als das Steinsalz und sich deshalb, auch in sehr geringen Mengen im Steinsalz vorhanden, schon bemerkbar machen kann. Es müssten demnach schon Spuren von Wasser, welche man zwischen zwei Steinsalzplatten bringt, die Emission derselben erheblich beeinflussen.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde aus zwei Steinsalzplatten von 45×25 mm Grösse und 3 mm Dicke ein capillarer Trog in der Weise verfertigt, dass zwischen beide Platten zwei schmale 45 mm lange und $\frac{1}{10}$ mm dicke Glimmerstreifen gebracht wurden. Die Platten wurden sodann mit etwas Siegelack zusammengekittet, welcher an einigen Punkten des Randes der Platte aufgetragen wurde, die nicht zum Bolometer strahlen konnten. Um den Trog mit Wasser zu füllen, war es nur nöthig, ihn mit dem einen Ende ein wenig in Wasser zu tauchen, es stieg dann dasselbe capillar in ihm auf.

Dieser Trog wurde auf 40° C. erwärmt und in eine bestimmte Entfernung vom Bolometer gebracht. Die Resultate, welche dabei gefunden wurden, sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. Die Dicke der absorbirenden Platte betrug 3 mm.

Tabelle II.

	Strahlung durch Luft	Strahlung durch 3 mm Steinsalz	Durchlässigkeit in Procenten
Trog ohne Wasser	90,8	50	55
Trog mit Wasser	133,7	95,2	71,2

Diese Zahlen zeigen deutlich den Einfluss des Wassers auf die Emission des Steinsalzes. Der Zuwachs, welchen die

durchgelassene Strahlung erfahren hat, ist fast der gleiche wie derjenige der Gesamtstrahlung. Man sieht daraus, dass die vom Wasser ausgestrahlte Wärme, welche fast 50 Proc. der Steinsalzwärme beträgt, vom Steinsalz vollkommen durchgelassen wird. Es dürfte wohl von Interesse sein, hier mitzutheilen, dass diese Wärme von einer Wassermenge ausgestrahlt wurde, welche kaum 40 mg übersteigen dürfte. Ich halte es deshalb für möglich, dass die von Magnus zuerst beobachtete „zweite Wärmeart“ des Steinsalzes nur von dem Wasser herrührt, welches in feiner, erst bei starker mikroskopischer Vergrößerung wahrnehmbarer Vertheilung in ihm enthalten ist.

Der Einfluss der Dicke auf das Emissionsvermögen des Steinsalzes.

A. Dickere Platten.

Um noch genau festzustellen, welchen Einfluss die Dicke des strahlenden Steinsalzes auf dessen Emissionsvermögen ausübt, wurden folgende Versuche angestellt. Es wurde die Strahlung zweier gleich dicker und gleichbeschaffener Steinsalzplatten untersucht. Mir standen zwei solche Platten von 3 mm Dicke und 45×22 mm Grösse zur Verfügung, welche durch Zerspringen einer Platte von 45×45 mm entstanden waren und daher möglichst gleichartige Beschaffenheit erwarten liessen. Beide Platten waren für das Auge vollkommen rein und ferner planparallel. Wurden die Platten aufeinander gelegt und im durchgehenden Lichte betrachtet, so war eine Trennungsfläche auch dann nicht wahrzunehmen, wenn man in schräger Richtung hindurchsah, was wohl als ein Beweis für die gute ebene Beschaffenheit der Flächen gelten kann.

Es wurde zunächst die Strahlung einer jeden Platte für sich beobachtet, wenn sie in gleicher Entfernung vom Bolometer sich befanden, und die Durchlässigkeit ihrer Wärme durch eine 3 mm dicke Steinsalzplatte untersucht. Die Platten standen dabei mit ihrer langen Seite aufrecht, sodass die strahlende Fläche nur 22 mm breit war. An ihrem oberen Ende war eine Messingklammer mit Hülse zum Einstecken des Thermometers befestigt. Es war durch die Art der Aufstellung dafür Sorge getragen, dass nur der mittlere Theil der

Platte zum Bolometer strahlen konnte, und dass ein Strahlen der Klammer und des Thermometers ausgeschlossen war. Die Platten waren stets vertical und parallel dem Bolometer gestellt, auch war alles aufgeboten, um die Beobachtungen unter möglichst gleichen Bedingungen machen zu können.

Zum Unterschiede mögen im Folgenden die beiden Platten mit I und II bezeichnet werden und entsprechend die Gesamtstrahlung beider mit I vor II bez. II vor I. Es möge hierbei noch erwähnt werden, dass, wenn beide Platten zusammenstrahlten, der Abstand der Fläche der vordersten Platte vom Bolometer wieder der gleiche war wie bei der Strahlung der einzelnen Platten.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, wie sie gefunden wurden, wenn die strahlenden Platten die Temperatur 69°C . hatten, und das Bolometer sich auf 15°C . befand. Es sind hier zum besseren Vergleich auch noch die Galvanometerausschläge bei directer Strahlung und nach Absorption angegeben.

Tabelle III.

	Strahlung durch Luft	Strahlung durch 3 mm Steinsalz	Durchlässigkeit in Procenten
Platte I	118,3	39,4	33,3
Platte II	122,3	41,7	34,09
I vor II	122,4	47,3	38,64
II vor I	126,9	51,9	40,10

Wie die Galvanometerausschläge bei der Strahlung durch Luft zeigen, verhalten sich beide Platten nahezu gleich. Die Gesamtstrahlung der beiden Platten ist etwas grösser als die der einzelnen Platten, aber ihre Zusammensetzung muss eine andere sein, denn während von der Wärme, welche Platte I allein zum Bolometer strahlt, 33,3 Proc. von der absorbirenden Platte durchgelassen werden, ist die Durchlässigkeit um mehr als 5 Proc. gestiegen durch Hinzufügen der Platte II. Das gleiche Resultat ergibt sich auch, wenn zur Platte II die Platte I gestellt wird, doch beträgt hier der Zuwachs mehr als 6 Proc.

Man kann diese Versuche so deuten, dass die „eigentliche Steinsalzwärme“ schon ihr Maximum erreicht hat, wenn

die emittierende Platte 3 mm dick ist, während die „zweite Wärmeart“, für welche das Steinsalz einen sehr kleinen Absorptionscoefficienten besitzt, mit zunehmender Dicke der emittierenden Platte wächst.

B. Dünnere Platten.

Wir haben in den vorhergehenden Abschnitten Gründe kennen gelernt, weshalb die von dickeren Platten ausgestrahlte Wärme nicht als homogen betrachtet werden kann. Weiter aber folgt aus ihnen, dass man von einer dünnen Steinsalzplatte eine Emission zu erwarten hätte, welche vorzugsweise nur die „eigentliche Steinsalzwärme“ enthält. Es wird sich

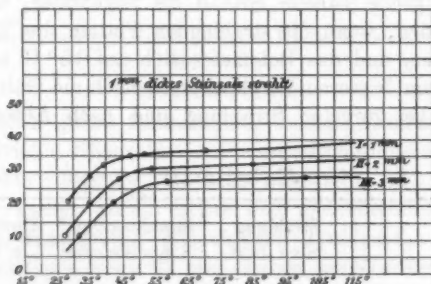


Fig. 12.

deshalb empfehlen, die strahlenden Platten so dünn als möglich zu machen.

Die Herstellung einer solchen Steinsalzplatte aber, wie sie zu den hier auszuführenden Versuchen besonders geeignet wäre, stösst bei der leichten Zerbrechlichkeit des Materials auf grosse Schwierigkeiten. Es ist erforderlich, die strahlenden Platten ziemlich gross zu machen, um die Strahlung fremder Körper vermeiden zu können. Ich war deshalb zufrieden, als ich schliesslich eine Platte von 45×30 mm Grösse und 1 mm Dicke erhalten konnte. Dieselbe wurde mit dem schmalen Ende in Kork gefasst, um sie leichter handtiren und sicherer aufstellen zu können.

Die Temperaturmessung geschah durch ein seitlich an die Platte angelegtes Thermometer. Die Anwendung einer Messingklammer, wie solche bei den Versuchen mit dickeren

Platten vortheilhaft benutzt wurde, um die Temperatur zuverlässiger bestimmen zu können, war hier nicht mehr möglich, da beim Einpassen in dieselbe die Platte sicher zerbrochen wäre.

Die Curven I, II und III in Fig. 12 stellen die Durchlässigkeit in Procenten der directen Strahlung dar als Function der Temperatur. Die markirten Punkte sind beobachtet, und durch diese eine möglichst ungezwungene Curve gelegt. Die römischen Ziffern beziehen sich auf die absorbirenden Platten: I = 1 mm, II = 2 mm, III = 3 mm.

Bei allen drei Curven nimmt die Durchlässigkeit bis zu ungefähr 50° C. der strahlenden Platte proportional der Temperatur ab. Von 50° C. an aber bekommen die Curven auf einmal eine Biegung, und die Absorption nimmt schneller zu als die Temperatur abnimmt. Die Curven konnten nur bis zu einer Temperatur von 27° C. herunter beobachtet werden, weil die Intensität der Strahlung bei geringeren Temperaturdifferenzen zwischen der strahlenden Platte und dem Bolometer als 12° C. so schwach war, dass sich der Galvanometerausschlag nach der Absorption nicht mehr richtig feststellen liess. War die Temperatur des emittirenden Steinsalzes 27° C., diejenige des Bolometers 16° C., so erhielt man bei directer Strahlung auf das Bolometer im Mittel noch 19,6 Scth. Ausschlag, nach Einschaltung einer absorbirenden Platte aber von 2 mm Dicke im Mittel nur noch 2,3 Scth. Dies dürfte wohl als die Grenze der zulässigen Beobachtungen angesehen werden.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen wiedergegeben, die erste enthält noch die Galvanometerausschläge.

Tabelle IV.

Es strahlt 1 mm dickes Steinsalz.

Es absorbirt 1 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	28°	35°	39°	51,5°	72°
Galv. Ausschlag bei directem Strahl	22,6	46,7	63,7	90	124,3
Desgl. nach Absorption	4,93	13,55	21,05	32,1	45,5
Durchlässigkeit in Procenten	21,4	29,01	33	35,66	36,6

Es absorbirt 2 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	27°	35°	44°	54°	55°
Durchlässigkeit in Procenten	11,51	20,49	28,3	30	32

Es absorbirt 3 mm dickes Steinsalz.

Temperatur der strahlenden Platte	31,5°	42,5°	59°	101°
Durchlässigkeit in Procenten	11,33	21,5	27,19	28,08

Wegen der Unsicherheit, welche die Temperaturbestimmung mit sich brachte, wäre es mir lieb gewesen, die Versuche nochmals zu wiederholen. Leider ging die strahlende Platte bei diesen Versuchen entzwei, sodass es nur möglich war, vier Punkte der Curve III zu ermitteln. Aber auch diese vier Punkte geben schon genügend Aufschluss, denn durch ihre Verbindung entsteht eine Curve, welche den beiden anderen vollkommen ähnlich ist.

Aus diesen Curven ist der Absorptionscoefficient von 10° zu 10° ausgerechnet worden. Die Berechnung erstreckt sich von 105° C. bis herunter zu 28° C., dabei konnten einige Werthe aus den Curven extrapoliert werden, weil die Durchlässigkeit oberhalb 50° C. fast genau proportional der Temperatur des strahlenden Steinsalzes sich ändert. Die Werthe sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle V.

Temperatur	105°	95°	85°	75°	65°	55°	45°	35°	28°
α aus Platte I u. II	0,1585	0,1603	0,1506	0,1524	0,1515	0,1412	0,1778	0,3469	0,5376
α aus Platte I u. III	0,1553	0,1527	0,1493	0,1457	0,1427	0,1360	0,1824	0,3535	0,5243

Die Uebereinstimmung kann mit Rücksicht auf die Fehler, welche die Temperaturbestimmung mit sich bringt, als eine gute bezeichnet werden. Der Absorptionscoefficient ist von 105—55° C. wesentlich constant. Von 50° C. abwärts aber beginnt er schnell zu wachsen und beträgt bei 28° C. schon 0,5376.

Die Strahlung der 1 mm dicken Platte muss, nach diesen Ergebnissen zu schliessen, wesentlich homogener sein als die der dickeren Platten. Indess völlig homogen, d. h. dass sie Wärme von nur einer Wellenlänge aussendet, kann sie nicht sein, wie wir aus dem folgenden ersehen werden.

Der Reflexionscoefficient des Steinsalzes für
Steinsalzwärme.

Um noch besser einen Einblick in die Qualität der vom Steinsalz ausgestrahlten Wärme zu bekommen, empfiehlt es sich, auch die Reflexion aus den in den Curven enthaltenen Daten auszurechnen.

Bezeichnet D die Intensität der nach Durchgang durch eine d mm dicke Platte übrig gebliebenen Strahlung, J die Intensität der auffallenden Strahlung, α den Absorptionscoefficienten, so besteht die Beziehung:

$$D = J \cdot \frac{(1-r)(1-r')}{1-r'^2 \cdot e^{-2\alpha d}} \cdot e^{-\alpha d},$$

wo r den an der vorderen, r' den an der hinteren Fläche reflectirten Bruchtheil bedeutet. Man kann ohne besonderen Fehler $r = r'$ setzen, wodurch die Gleichung sich vereinfacht. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Strahlen senkrecht auffallen, dass sämtliche Platten planparallel sind, und die von der absorbirenden Platte zurückgeworfenen Strahlen von der emittirenden wieder völlig absorbirt werden.

In dieser Weise sind die in der folgenden Tabelle enthaltenen Daten für $d = 1$ mm berechnet worden, indem für α der Mittelwerth der in Tab. V gegebenen Zahlen genommen wurde.

Tabelle VI.

Temp. d. strahl. Platte	105°	95°	85°	75°	65°	55°	45°	35°	25°
Reflexion in Proc. der directen Strahlen	36,48	36,47	37,86	38,30	38,96	39,95	38,75	38,22	40,41

Wie man aus diesen Werthen ersieht, ist die Reflexion ziemlich beträchtlich und wächst etwas mit abnehmender Temperatur.

Es ist neuerdings von Nichols¹⁾ nachgewiesen worden, dass der Quarz für solche Wärmestrahlen ein hohes Reflexionsvermögen besitzt, welche seinem Absorptionsstreifen im Ultrath entsprechen. Das Gleiche gilt auch für andere Substanzen,

1) Nichols, Wied. Ann. 60. p. 401. 1897.

wie dies Rubens und Nichols¹⁾ gezeigt haben. Da nun von der Steinsalzstrahlung ein grosser Theil ca. 40 Proc., reflectirt wird, so gewinnt es den Anschein, dass die Strahlung einen grossen Theil derjenigen Wellenlängen enthält, welche dem Absorptionsstreifen im Ultraroth angehören. Je niedriger die Temperatur des Steinsalzes ist, um so relativ reicher wird die Strahlung an solchen Wellenlängen sein, wie sich dies aus der zunehmenden Reflexion ergibt.

Der übrig bleibende Theil der Strahlen, welcher von der Reflexion nicht betroffen wird und in das Steinsalz eindringt, wird gut von ihm hindurchgelassen. Diese Strahlen gehören wahrscheinlich einem anderen Spectralgebiet an und haben eine kürzere Wellenlänge als diejenigen, von denen oben die Rede war.

Die in der letzten Tabelle enthaltenen Werthe für die Reflexion stimmen mit den von Magnus²⁾ gefundenen nicht überein; sie sind dreimal grösser als diese. Magnus hat seine Reflexion direct bestimmt. Der beträchtliche Unterschied der von mir berechneten und von ihm beobachteten Zahlen erklärt sich möglicherweise daraus, dass Steinsalzplatten sich niemals so eben schleifen lassen, um sämmtliche auf ihnen auffallende Strahlen regelmässig reflectiren zu können. Ein Theil wird infolge der Oberflächenbeschaffenheit diffus reflectirt.

Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das Emissionsvermögen des Steinsalzes.

Es schien mir von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob das Emissionsvermögen des Steinsalzes eine Aenderung erfährt, wenn die Oberflächenbeschaffenheit geändert wird. Derartige Versuche sind, soviel ich weiss, bisher beim Steinsalz noch nicht vorgenommen worden. Beim Platin hat Magnus³⁾ nachgewiesen, dass die Oberflächenbeschaffenheit zwar auf die Quantität der ausgestrahlten Wärme einen Einfluss hat, dass aber das Verhältniss der von einer absorbirenden Platte durchgelassenen Strahlung zur Gesamtstrahlung

1) Rubens u. Nichols, Wied. Ann. 60. p. 418. 1897.

2) Magnus, Pogg. Ann. 139. p. 558. 1870.

3) Magnus, Pogg. Ann. 124. p. 476. 1865.

trotzdem denselben Werth ergibt.¹⁾ Die Versuche wurden von ihm in der Weise angestellt, dass zuerst die Emission der glatten polirten Platte, darauf diejenige nach Mattirung untersucht wurde.

In gleicher Weise verfuhr auch ich beim Steinsalz. Das Mattiren der Oberfläche geschah auf feinstem Schmirgelpapier, doch wurden die Platten nachher von anhaftenden Staubtheilchen mittels Flanell- und Seidenlappen befreit. Es war ferner dafür Sorge getragen, dass die Bedingungen in beiden Fällen die gleichen waren. Nach dem Mattiren war die Oberfläche der Platte zwar noch glatt, aber nicht mehr durchsichtig, sondern nur durchscheinend.

In nachfolgender Tabelle sind die Resultate enthalten, wie sie sich bei einem Versuche mit einer 3 mm dicken emittirenden Platte ergaben, wenn eine ebenso dicke Platte absorbirte. Die Temperatur betrug 46° C.

Tabelle VII.

	Galvanischer Aus- schlag bei directen Strahlen	Galvanischer Aus- schlag nach Absorption	Verhältniss
Platte polirt	119,5	39,45	32,9
Platte mattirt	118,85	39,7	33,36

Die Zahlen sind die Mittel aus zehn Beobachtungen. Die Werthe der directen Strahlung, sowie der nach Absorption restirenden weichen nur unerheblich voneinander ab. Auf das procentische Verhältniss macht sich dies schon etwas bemerkbar, doch dürfte auch hier die Abweichung die zulässige Grenze nicht überschreiten.

Es geht also aus obigem hervor, dass die Oberflächenbeschaffenheit weder auf die Qualität noch auf Quantität der ausgestrahlten Wärme einen Einfluss hat. Praktisch wird man es stets vorziehen, polirte Platten zum Strahlen zu verwenden, weil man geringe Verunreinigungen der strahlenden Oberfläche auf polirten Platten leichter als auf mattirten wahrnehmen, und sich so vor Versuchsfehlern schützen kann.

1) Eine Ausnahme macht der Alaun, welcher die Wärme des platinirten Platins schlechter hindurchlässt, als die des glatten Platins.

Die Strahlen des umgeschmolzenen Chlornatriums.

Die gute Durchlässigkeit des Steinsalzes für die meisten Wärmearten wird vielfach seiner chemischen Zusammensetzung zugeschrieben. Da die gleichen Erscheinungen wie am Steinsalz auch bei vielen Verbindungen der Halogene mit einwerthigen Elementen im grösseren oder geringeren Maasse beobachtet werden, so scheint wohl die Annahme berechtigt, dass die gute Diathermansie dieser Körper in erster Linie ihrer chemischen Zusammensetzung zu verdanken ist, weniger aber ihrer mechanischen Beschaffenheit. Hierfür könnte wohl auch der Umstand sprechen, dass gegossene Platten aus Chlor- und Bromsilber, wie solche Magnus¹⁾ bei seinen Versuchen benutzte, dem Steinsalz in ihrem Verhalten durchaus ähnlich sind.

Da nun das Steinsalz an dem Uebelstande leidet, dass es stets Wasser, wenn auch nur in geringen Mengen, enthält; wodurch die von ihm ausgestrahlte Wärme mindestens zweierlei Art ist, so schien es möglich, dass man sich in der Weise ganz reine Steinsalzwärme verschaffen könnte, dass man Platten aus gegossenem chemisch reinen Chlornatrium zum Strahlen benutzte.

Zu diesem Zweck wurde Chlornatrium puriss. in einer Platinschale mit Hilfe zweier Gebläse geschmolzen und auf ein reines Platinblech gegossen, dessen Ränder zu einem Kasten umgebogen waren. Ich hoffe in ähnlicher Weise, wie dies Schulz-Sellack²⁾ beim Chlorsilber gethan hat, durch langsames Abkühlen der geschmolzenen Masse gute, einigermaassen cohärente Platten zu erhalten, welche frei von Sprüngen wären. Dies bestätigte sich jedoch nicht. Dagegen lieferte das entgegengesetzte Verfahren, die Schmelze schnell abzukühlen, brauchbare Platten. Der einzige Uebelstand, den auch diese Platten besaßen, bestand darin, dass ihre Oberfläche gewölbt war. Die Dicke der Platten betrug im Mittel kaum 3 mm.

Diese Platten wurden bei verschiedenen Temperaturen zum Strahlen gebracht und die Absorption ihrer Wärme durch

1) Magnus, Pogg. Ann. 139. p. 451. 1870.

2) Schulz-Sellack, Pogg. Ann. 139. p. 440. 1870.

3 mm dickes Steinsalz untersucht, es war dieselbe Platte, welche schon zu allen früheren Versuchen gedient hatte. Die Resultate waren höchst überraschend. Die Wärme, welche das gegossene Chlornatrium ausstrahlt, ist nicht nur viel intensiver als die einer zwei- bis dreimal so dicken Steinsalzplatte, sondern seine Durchlässigkeit ist auch eine ganz andere. Von der Wärme, welche eine solche Platte bei 35° C. ausstrahlte, gingen durch die absorbirende Platte 78 Proc. hindurch. Wurde die Temperatur auf 50° C. gebracht, so nahm die Durchlässigkeit auf 81,3 Proc. zu.

Um sicher zu gehen wurden die Versuche nochmals mit einer zweiten Platte aus anderem Chlornatrium purissimum wiederholt, welches umkrystallisirt war. Es konnte jedoch keine Abweichung constatirt werden. Man erhielt nicht nur dieselben Werthe der Durchlässigkeit, sondern auch die Galvanometerausschläge, welche beide Platten beim Strahlen auf das Bolometer ergaben, waren genau die gleichen. Da eine fremde Strahlung nicht vorhanden war, so blieb kein Zweifel darüber, dass das gegossene Chlornatrium wesentlich andere Eigenschaften besitzt als das krystallisirte Steinsalz.

Gegossene Platten aus Chlorkalium, welches im krystallisirten Zustande, als Sylvin, bei 150° C. nach Magnus Wärme aussendet, von welcher 61 Proc. durch eine 2 mm dicke Platte aus Steinsalz hindurchgehen, zeigten ein ähnliches Verhalten wie die gegossenen Chlornatriumplatten. Von ihrer Wärme bei 30° C. liess die 3 mm dicke Platte 73,3 Proc. hindurch, bei 50° C. waren es sogar 76,6 Proc.

Dieselben Ergebnisse, welche beim gegossenen Chlornatrium erhalten wurden, müssten sich auch beim Steinsalz wiederfinden, wenn dieses in gleicher Weise geschmolzen und gegossen wird. Eine 8 mm dicke Platte aus reinem Steinsalz wurde bezüglich der Wärme, welche sie bei 50° C. ausstrahlt, untersucht. Durch die 3 mm dicke Platte gingen bei dieser Temperatur 38,3 Proc. Hierauf wurde die Platte umgeschmolzen und die Schmelze wie in der früheren Weise auf Platin gegossen und schnell abgekühlt. Die Platte war jetzt ein Drittel so dick wie die ursprüngliche Krystallplatte, aber sie strahlte schon bei einer Temperatur von 35° C. mehr Wärme aus, als im früheren Zustande, auch wurden von der

gleichen absorbirenden Platte statt der 38,3 Proc. bei 50° C. jetzt 80,7 Proc. hindurchgelassen.

Die Durchlässigkeiten gegossener Platten mit denen vom krystallisirten Steinsalz zu vergleichen war nicht möglich, da dieselben theils wegen ihrer inneren, theils wegen ihrer äusseren Beschaffenheit die auffallende Strahlung zerstreuten.

Einen Schluss aus den zuletzt mitgetheilten Thatsachen zu ziehen, unterlasse ich daher vorerst.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. F. Braun, auf dessen Anregung die vorliegende Untersuchung angestellt wurde, auch an dieser Stelle für die werthvollen Rathschläge, welche er mir zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Strassburg i. E., Phys. Inst. d. Univ., Juli 1897.

(Eingegangen 22. Januar 1898.)

2. Die Ueberführungszahlen von Zn- und Cd-Salzen in sehr verdünnten Lösungen; von G. Küssmell.

Ueberführungszahlen in sehr verdünnten Lösungen sind noch wenig bestimmt worden. Ausser den Untersuchungen von Loeb und Nernst¹⁾ über die Silbersalze gehen alle über diesen Gegenstand gemachten Arbeiten nur bis zu einer Verdünnung von höchstens 0,03-normal herab. Für die meisten Salze ist diese Verdünnung ja auch ausreichend, da die Dissociation in einfacher Weise vor sich geht und somit schon bei dieser Concentration der Grenzwert der Ueberführungszahl erreicht wird.

Anders aber wenn in der Lösung Ionencomplexe auftreten. Deren Dissociation ist erst bei ziemlich grosser Verdünnung zu erwarten und die Ueberführungszahl wird demnach solange veränderlich bleiben bis diese Complexe zerfallen sind.

Von besonderem Interesse sind in dieser Beziehung die Zn- und Cd-Salze, deren Neigung Ionencomplexe zu bilden ja bekannt ist. Ueber einige Zn- und Cd-Salze liegen ausser den klassischen Arbeiten von Hittorf²⁾ noch Bestimmungen von Bein³⁾ vor, da diese aber nur bis zur einer Verdünnung von 0,05-normal herabgehen, erschien es zweckmässig zu untersuchen, ob die von ihnen angegebenen Zahlen bereits den Grenzwert der Ueberführungszahlen darstellen.

Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass bei den meisten dieser Salze der Grenzwert erst bei grösserer Verdünnung erreicht wird.

Bevor ich zur Bestimmung der Ueberführungszahlen schreiten konnte, musste ein anderer Punkt klar gelegt werden.

1) Loeb u. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. (2) 12. p. 948—967. 1888.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 337—411 u. p. 513—536.

3) Bein, Wied. Ann. 46. p. 28—70. 1892.

Wenn wir nämlich die einigermaassen verdünnte Lösung eines Cd- oder Zn-Salzes der Electrolyse unterwerfen, so fällt es auf, dass sich an der Kathode entweder nur oder doch zur überwiegenden Menge Wasserstoff und Hydroxyd abscheidet. Ostwald¹⁾ weist zur Erklärung dieser Erscheinung auf den Einfluss der Stromdichte hin, indem zwar bei geringer Stromdichte Wasserstoff abgeschieden und Hydroxyd gebildet würde, aber schon mässig höhere Stromdichten genügen, um die Abscheidung von Metall in den Vordergrund treten zu lassen. Le Blanc²⁾ erklärt bei geringen electromotorischen Kräften die Erscheinung aus dem Zersetzungspunkt, indem erst oberhalb dieses Punktes Metallabscheidung stattfindet. Aber wenn wir diese Erklärung für kleine Stromstärken gelten lassen, so verliert sie ihre Geltung bei grossen electromotorischen Kräften. Saxén³⁾ findet bei einem von 35 Daniells gelieferten Strom in einer $\frac{1}{4}$ proc. ZnSO_4 -Lösung eine sehr bedeutende Abscheidung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Die Ursachen der Hydroxydabscheidung musste ich zunächst feststellen und somit untersuchen, ob bei grosser Verdünnung

I. die Dissociation des Wassers einen merklichen Einfluss hat,
und damit aufs engste verbunden

II. ob die Metallabscheidung dem Faraday'schen Gesetze folgt.

Da sich, wie ich im Folgenden zeigen werde, die Haloidverbindungen von den Sulfaten abweichend verhalten, gehe ich zunächst zur Besprechung der

Haloidverbindungen

von Zn und Cd über.

Betrachten wir den Verlauf der Erscheinung, wie er sich in einer Lösung von etwa $\frac{1}{50}$ -normal eines dieser Salze in gewöhnlichem destillirten Wasser in einem U-Rohr abspielt. An der Kathode, wenn dieselbe aus Platin besteht, scheidet sich bei einer electromotorischen Kraft von 30—40 Volt zuerst Metall in dünnen Fäden aus. Diese Fäden, welche nach unten

1) Ostwald, Chemie (1) 2. p. 996. 1893.

2) Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. 12. p. 333—358. 1888.

3) Saxén, Wied. Ann. 47. p. 46—48. 1892.

hin sich verlängern, reissen durch ihr eigenes Gewicht ab, wachsen dann wohl auch anfangs von neuem, schliesslich tritt aber ein Punkt ein, wo dies nicht mehr der Fall ist, sondern sich an der Kathode nur Hydroxyd unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff bildet. Es fiel mir auf, dass dieser Punkt früher oder später eintritt nach der Güte des verwendeten destillirten Wassers, und angeregt durch die Arbeit F. Kohlrausch's¹⁾ über die Löslichkeit von Gläsern kam mir der Gedanke, dass wir in der Löslichkeit des Glases die Ursache der Hydroxydbildung zu suchen hätten. In der That zeigt sich die Bildung von Hydroxyd schneller oder langsamer, je nachdem das destillirte Wasser länger oder kürzer in Glasgefässen gestanden hat und mit solchem, welches länger als acht Tage in einer gewöhnlichen Glasflasche gestanden hatte, erhielt ich gleich von Anfang an nur Hydroxydbildung. Mit ganz frischem destillirten Wasser konnte ich in $\frac{1}{50}$ -normaler CdCl_2 -Lösung keine Abscheidung von Hydroxyd beobachten. Füge ich aber zu dieser Lösung ein paar Tropfen einer gleich concentrirten eines ganz beliebigen Alkalisalzes, so bildete sich sofort Hydroxyd und Wasserstoff. Es ist ja auch gar nichts anderes zu erwarten, denn das freie Alkali sammelt sich an der Kathode an und die ankommenden Cadmiumionen treffen jetzt nicht mehr auf das Platin der Kathode, sondern auf eine Lösung des freien Alkalis und können also nur als Hydroxyd zur Abscheidung gelangen. Andererseits, wenn ich einige Tropfen freier Säure zu der obigen CdCl_2 -Lösung hinzufügte, erhielt ich wohl Wasserstoff, aber kein Hydroxyd, sondern reines Metall. Dass die Menge des oben zugefügten Alkalisalzes einigermaassen der aufgelösten Glasmenge entspricht, möge folgende angenäherte Rechnung beweisen: Die Lösung war in einer $\frac{1}{2}$ -Literflasche aus Gehlberger Glas bereitet und hatte acht Tage darin gestanden; während dieser Zeit hatte sie etwa jeden Tag nach Kohlrausch's Rechnung $\frac{1}{10}$ mg Glassubstanz aufgelöst, also in runder Summe im ganzen 1 mg. Von dieser aufgelösten Menge käme also auf die zum Versuche benutzten 100 ccm $\frac{1}{5}$ mg. Zu den im zweiten Versuche benutzten 100 ccm frischer CdCl_2 -Lösung hatte ich etwa $\frac{1}{5}$ ccm einer $\frac{1}{50}$ -normalen NaCl -

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 44. p. 577—622. 1891.

2) F. Kohlrausch, l. c. p. 619.

Lösung hinzugefügt. $\frac{1}{5}$ ccm enthält davon 0,23 mg NaCl, also annähernd die gleiche Menge wie oben. Es ist also in dem Alkalischwerden der Kathodenlösung die Hauptursache der Hydroxydbildung zu suchen.

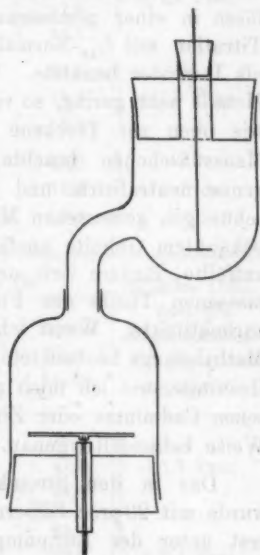
Bei Anwendung ganz frischen destillirten Wassers lässt sich noch etwa bei einer $\frac{1}{100}$ -normalen Lösung reine Metallabscheidung erhalten, will man noch weiter verdünnen, so sind ganz besondere Vorsichtsmaassregeln nöthig, um keine Hydroxydbildung zu bekommen. Vor allem sind die gelösten Gase, hauptsächlich der Sauerstoff der Luft, von Einfluss; diese lassen sich durch Auskochen entfernen. Aber auch eine Einwirkung des Metalls der Kathode macht sich bemerklich. Wenn diese nämlich aus Platin oder Nickel bestand, so bildete sich viel leichter Hydroxyd, als wenn ich eine solche aus Cd, Zn oder Cu anwendete. Nun sind aber Pt und Ni dafür bekannt, dass sie besonders gern Gase aufsaugen und der Gedanke lag nahe, dass der von der Kathode aus der Luft aufgenommene Sauerstoff die Ursache sein könnte. Deshalb entwickelte ich an einer Pt-Electrode zwölf Stunden lang in verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff und brachte sie, nachdem ich sie mit der zu untersuchenden Lösung von Cd- oder Zn-Salz abgespült hatte, ohne sie an der Luft trocken werden zu lassen, in die Lösung hinein. Ich erhielt jetzt selbst bei $\frac{1}{500}$ -normaler Lösung anfangs nur Metall; erst wenn der Strom mehrere Stunden hindurchgegangen war, bildete sich auch Hydroxyd. Wahrscheinlich tritt also der Sauerstoff, sowohl der in der Lösung enthaltene als auch der von der Kathode aufgenommene, als negatives Ion auf.

Jedenfalls zeigen diese Versuche, dass die Ursache der Hydroxydbildung anderswo zu suchen ist, als in einer primären Wasserzersetzung. Es ist ja auch die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs zu gross, als dass sie sich durch die im Verhältnisse zu den Ionen des Metallsalzes immer noch äusserst kleine Anzahl der Wasserstoffionen des dissociirten Wassers erklären liesse. Wäre dies der Fall, so würde der Strom sich zwischen den Ionen des dissociirten Wassers und den Ionen des Metallsalzes theilen; wir würden also eine geringere Menge Metall abgeschieden bekommen, als wie dem Faraday'schen Gesetze entspräche.

Damit sind wir bei Punkt 2 angelangt. Sehen wir zu, ob sich eine Differenz zeigt zwischen der Menge des abgeschiedenen Metalles, sei es nun in Form reinen Metalles oder gemischt mit Hydroxyd, und dem, welches sich berechnen lässt aus einem im gleichen Stromkreise eingeschalteten Silbervoltameter.

Für einigermaassen concentrirte Lösungen hat Hittorf bereits diese Untersuchung angestellt und nachgewiesen, dass die Metallabscheidung genau die nach dem Silbervoltameter berechnete ist. Die Untersuchung für die verdünnteren Lösungen nahm ich in demselben Gefäss vor, in dem ich die Ueberführungszahl bestimmte. Es hatte die Form beistehender Figur. Die beiden Gefässe, von denen das obere die Kathode, das untere die Anode enthielt, waren verschlossen mit Kautschukstöpseln, durch deren Durchbohrungen die Electroden hindurchgingen.

Die Anode war zum Abschrauben eingerichtet, sie bestand aus chemisch reinem Cd oder Zn. Die Kathode bestand aus Pt, sie war bis auf die Endfläche mit Schellack überzogen. Die beiden Gefässe verband ein Rohr, welches in das untere Gefäss mit Hülfe eines Schliffes dicht einpasste. Dies Rohr war am oberen Gefäss seitlich angeschmolzen, damit das herunterfallende Metall den Verlauf der Electrolyse nicht stören konnte. Ich füllte das Rohr mit fest zusammengedrückter chemisch reiner Baumwolle an und erreichte damit den Vortheil, die Flüssigkeit direct durch dieselbe filtriren zu können. Das an der Kathode ausgeschiedene Metall oder Hydroxyd sammelte sich über der Baumwolle an, wenn ich durch Oeffnen des kleinen obersten Stöpsels die Lösung auslaufen liess und ich konnte es auswaschen, ohne es noch in ein anderes Gefäss bringen zu müssen, was bei der geringen



Menge desselben zur Vermeidung von Verlusten besonders günstig war.

Die Bestimmung des an der Kathode ausgeschiedenen Metalls geschah in der Weise, dass ich es nach sorgfältigem Auswaschen in sehr verdünnter Salpetersäure löste, mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure zur Trockene eindampfte und aus heisser Lösung mit Na_2CO_3 als kohlensaures Salz fällte. Dies kohlen saure Salz bestimmte ich dann nach Auflösen in einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, indem ich Methylorange als Indicator benutzte. War die Menge des ausgeschiedenen Metalls sehr gering, so verfuhr ich in der Weise, dass ich das wie oben zur Trockene eingedampfte Salz in ein 50 ccm-Maassfläschchen brachte, unter Zusatz von Methylorange genau neutralisirte und aus heisser Lösung mit einer überschüssigen gemessenen Menge von Na_2CO_3 -Lösung von genau bekanntem Gehalte ausfällte, nach dem Erkalten zur Marke auffüllte, längere Zeit stehen liess, filtrirte und in einem gemessenen Theile des Filtrats den Ueberschuss von Na_2CO_3 zurücktitrirte. Wenn ich immer den gleichen Farbenton des Methylorange beobachtete wie beim Neutralisiren, so waren die Resultate, wie ich mich an einer abgewogenen Menge metallischen Cadmiums oder Zinks überzeugte, das ich in gleicher Weise behandelte, genau.

Das in den Stromkreis eingeschaltete Silbervoltameter wurde mit 20proc. Silbernitratlösung beschickt, die ich immer erst unter der Luftpumpe auskochte. Nach dem Versuche wurde der als Voltameter dienende Pt-Tiegel mit dem anhaftenden Silber erst ausgewaschen und dann noch ausgekocht, um jede Spur von Silbernitrat zu entfernen.

Die Spannung betrug etwa 40 Volt, die Stromstärke schwankte je nach der Verdünnung zwischen 3 und $0,7 \times 10^{-3}$ Amperes.

In den folgenden Tabellen stelle ich die erhaltenen Resultate zusammen:

	Con- centration	Milligramm Zn			Mittlere Diffe- renz des ausgeschiedenen Zn gegen das berechnete
		Berechnet nach dem Volta- meter	Ausge- schieden an der Kathode	Verlust der Anode	
$\frac{1}{2}$ ZnCl ₂	0,01	31,62	33,7	31,0	+ 2,2 Proc.
	0,01 *	36,74	37,4	35,7	
	0,005	18,05	17,6	17,0	
	0,0025	11,54	11,5	11,1	
$\frac{1}{2}$ ZnBr ₂	0,01	36,83	37,3	35,5	+ 1,9 Proc.
	0,005	18,54	19,0	18,2	
	0,0025	10,82	11,2	9,8	
$\frac{1}{2}$ ZnJ ₂	0,01	41,99	41,6	42,0	- 1 Proc.
	0,005	16,43	16,1	16,2	
	0,0025	10,13	10,1	9,5	

	Con- centration	Milligramm Cd			Mittlere Diffe- renz des ausgeschiedenen Cd gegen das berechnete
		Berechnet nach dem Volta- meter	Ausge- schieden an der Kathode	Verlust der Anode	
$\frac{1}{2}$ CdCl ₂	0,01	78,5	75,6	75,9	- 1,7 Proc.
	0,005	42,1	41,4	41,8	
	0,0025	24,4	25,1	24,6	
$\frac{1}{2}$ CdBr ₂	0,01	82,4	82,0	82,1	+ 0,4 Proc.
	0,005	39,4	40,0	39,0	
	0,0025	23,9	24,1	24,3	
$\frac{1}{2}$ CdJ ₂	0,01	73,8	72,8	70,7	- 0,6 Proc.
	0,005	41,4	40,5	39,1	
	0,0025	21,9	23,0	21,1	

Betrachten wir, wie sich das ausgeschiedene Metall gegen das berechnete verhält, so finden wir keine grösseren Differenzen und die Summen der Werthe für jedes Salz nähern sich sehr einander.

Um zu sehen, welchen Einfluss längere Zeit gestandenes destillirtes Wasser ausübe, benutzte ich bei einem Versuche mit

ZnCl_2 in 0,01-normaler Lösung (derselbe ist in der Tabelle mit einem Sternchen versehen) solches destillirtes Wasser, welches in einer gewöhnlichen Glasflasche acht Tage gestanden hatte. An der Kathode erhielt ich nur Hydroxyd, darin Zn 37,4 mg gegen 36,7 mg aus dem Voltameter berechnete, also innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches die gleiche Menge. Freilich lässt sich bei der geringen Menge des gefundenen Metalles ein sicherer Schluss nicht ziehen, immerhin aber glaube ich nachgewiesen zu haben, dass, wenn ein Einfluss des dissociirten Wassers wirklich vorhanden ist, er jedenfalls viel kleiner ist als der, den die gelöste Glassubstanz ausübt.

Ich habe jedesmal auch das Gewicht der Anode vor und nach dem Versuche bestimmt, zum Theil fand ich recht erhebliche Differenzen gegen das Voltameter. Wenn dies der Fall war, so war die Anode stark oxydirt, wahrscheinlich während des Trocknens. Entfernte ich das Oxyd durch Auflösen in stark verdünnter H_2SO_4 und zog die Menge des Sauerstoffs des gelösten Oxydes in Rechnung, so konnte ich genügende Uebereinstimmung mit Voltameter und abgeschiedenem Metall beobachten. Wir können also den Schluss ziehen, dass bei diesen Verdünnungen der electrolytische Process glatt und ohne Nebenproducte vor sich geht.

Somit konnte ich also zur Bestimmung der Ueberführungszahlen schreiten. Ich nahm die Untersuchung in dem oben beschriebenen Gefäss vor, indem ich auch hier das seitlich am Kathodengefäss angebrachte Rohr mit reiner Baumwolle füllte. Ich konnte dann die beiden Gefässe, die keine Luftblasen mehr enthalten durften und dicht verschlossen waren, voneinander trennen, ohne einen Tropfen Flüssigkeit zu verlieren, da die Baumwolle gewissermaassen eine poröse Wand darstellte, ohne deren Nachtheile zu haben, indem die in ihr enthaltene Salzmenge durch Auswaschen leicht zu bestimmen war. Der Inhalt der Gefässe betrug etwa 115 ccm beim oberen, 160 ccm beim unteren. Genau bestimmte ich ihn bei jedem Versuche in der Weise, dass ich das Gefäss mit der Lösung wog und dann deren specifisches Gewicht bestimmte. Der durch die Auflösung des Metalles an der Anode und Ausscheidung an der Kathode bewirkte Fehler konnte vernachlässigt werden, da er nur etwa $\frac{1}{100}$ ccm Differenz ausmachte.

Die verwendeten Salze waren von Kahlbaum in Berlin bezogen und liessen an Reinheit nichts zu wünschen übrig. Ich habe sämtliche verwendeten Salze der Analyse unterworfen und konnte Verunreinigungen nicht entdecken. Die Zn-Salze freilich enthielten kleine Beimengungen von basischem Salze, das, da es in Wasser unlöslich ist, nach dem Filtriren zurückblieb. Um von den Salzen, die ich ihrer hygroskopischen Beschaffenheit wegen nicht umkrystallisiren konnte, neutrale Lösungen zu erhalten, verfuhr ich folgendermaassen: Ich stellte mir eine ungefähr $\frac{1}{20}$ -Normallösung her und liess längere Zeit den electrischen Strom hindurchgehen, wobei die Electroden aus dem chemisch reinen Metall des betreffenden Salzes bestanden. Von Zeit zu Zeit kehrte ich den Strom um, sodass sich das an der Kathode gebildete Metall jedesmal wieder auflöste. Wenn ich dann nach dem Filtriren diese Lösung der Analyse unterwarf, so zeigte sich, dass es eine ganz neutrale Lösung des betreffenden Salzes war, ohne jede Spur von freiem Chlor, Brom oder Jod. Ich konnte durch Verdünnen mir leicht die zur Untersuchung gewünschte Concentration herstellen.

Ich habe jedesmal in drei verschiedenen Concentrationen den Versuch angestellt, etwa $\frac{1}{100}$ -, $\frac{1}{200}$ - und $\frac{1}{400}$ -normal. Weiter herunterzugehen mit der Verdünnung schien mir nicht rathsam, da mit der Verdünnung natürlich auch die Fehler der Analyse wachsen müssen; ich hätte also, um diese einigermaassen zu vermeiden, zu grosse Flüssigkeitsmengen anwenden müssen.

Da die Lösungen vor und, wie es schon Hittorf nachgewiesen hat, auch nach der Electrolyse vollkommen neutral sind, so genügt zur Bestimmung des Salzgehaltes eine quantitative Feststellung des Halogens. Ich habe bei einigen Versuchen auch noch das Metall bestimmt, ohne jedoch eine Differenz finden zu können. Die Analyse führte ich durch Titration mit $\frac{1}{50}$ - und $\frac{1}{100}$ -Normalsilbernitratlösung aus, indem ich bei Chlor- und Bromsalz chromsaures Kali als Indicator benutzte. Bei Jodsalz ist der Farbumschlag wegen der Eigenfärbung des Jodsilbers nicht deutlich, ich benutzte deshalb Jodstärke als Indicator, indem ich von einer Lösung derselben von genau bestimmtem Gehalt 1 ccm hinzufügte, den ich dann bei der Rechnung in Abzug brachte.

Die Cd-Salze zeigten noch den besonderen Vortheil, dass sie sich in dieser Verdünnung direct titriren liessen, während bei den Zn-Salzen erst die Umwandlung in Na-Salz nöthig war. Da ich jedesmal das obere und das untere Gefäss der Analyse unterwarf, hatte ich ein Maass für die Brauchbarkeit des Versuches, indem Verlust des oberen und Gewinn des unteren Gefässes gleich sein mussten. Die Versuche, bei denen sich grössere Differenzen zeigten, habe ich nicht zur Berechnung gezogen und auch nicht in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Die Versuchsdauer schwankte zwischen 12 und 24 Stunden; den Strom lieferten bei einigen Versuchen 30 Leclanché-elemente mit etwa 40 Volt Spannung, bei anderen Accumulatoren mit 60 Volt. Ein eingeschaltetes Torsionsgalvanometer zeigte die Stromstärke an, die zwischen den obengenannten Werthen von $0,7 \times 10^{-3}$ bis 3×10^{-3} Amp. schwankte. Mittels des Galvanometers hatte ich einen genauen Ueberblick über den Verlauf des electrolytischen Processes. Es macht nämlich der Verlauf den Eindruck, als ob die Lösung immer ihren ganzen Gehalt an Salz verliert und dann in die Höhe steigt. Solange nun noch salzhaltige Lösung oberhalb der Kathode vorhanden ist, bleibt die Stromstärke ziemlich constant; ist aber diese zersetzt, so bildet sich auch unterhalb der Kathode salzfreies Wasser und die Stromstärke sinkt binnen ganz kurzer Zeit auf den 10. bis 20. Theil ihres früheren Betrages. Wenn ich jetzt unterbrach, so konnte ich sicher sein, dass der mittlere Theil der Lösung an Salzgehalt noch unverändert derselbe war, wie vor Beginn des Versuches. Ich überzeugte mich übrigens bei jedem Versuche hiervon dadurch, dass ich die oberen 25 ccm des unteren Gefässes sorgfältig heraus pipettirte und der Analyse unterwarf. Bei Beobachtung des oben gesagten fand ich niemals eine Concentrationsänderung vor.

Zur Berechnung diente die Menge des im Silbervoltmeter ausgeschiedenen Silbers, die ja, wie oben bewiesen, genau das Aequivalent des Metalles geben muss.

In folgenden Tabellen sind die Ergebnisse meiner Versuche niedergelegt:

‡ ZnCl₂.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchsdauer in Stunden	Oberes Gefäß enthält				Unteres Gefäß enthält				Milli- gramm Zn berechnet nach dem Volta- meter	# Cl
		ccm	Milligramm Cl			ccm	Milligramm Cl				
			vor	nach	Diffe- renz		vor	nach	Diffe- renz		
1,026	10 $\frac{1}{2}$	112,7	40,9	20,2	—20,7	166,9	60,6	82,1	+21,5	31,62	0,612
1,024*	12 $\frac{1}{2}$	112,3	40,7	16,4	—24,3	166,8	60,4	84,2	+23,6	36,74	0,596
0,518	12 $\frac{1}{4}$	111,1	20,4	7,85	—12,55	167,7	30,7	42,6	+11,9	18,05	0,621
0,264	14 $\frac{1}{2}$	112,1	10,5	3,2	—7,3	165,5	15,45	22,83	+7,4	11,54	0,583

Mittel von n Cl = 0,603.

‡ ZnBr₂.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchs- dauer in Stunden	Oberes Gefäß enthält				Unteres Gefäß enthält				Milli- gramm Zn berechnet nach dem Volta- meter	n Br
		ccm	Milligramm Br			ccm	Milligramm Br				
			vor	nach	Diffe- renz		vor	nach	Diffe- renz		
1,03	13	110,5	90,8	35,7	—55,1	166,1	136,5	191,1	+54,6	36,83	0,607
0,530	13 ¹ / ₄	110,6	46,7	18,8	—27,9	162,5	68,7	95,9	+27,2	18,54	0,609
0,272	14	110,1	23,9	8,5	—15,4	159,7	34,6	50,2	+15,5	10,82	0,584

Mittel von n Br = 0,600.

$\frac{1}{2}$ ZnJ₂.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchs- dauer in Stunden	Oberes Gefäß enthielt					Unteres Gefäß enthielt					Milli- gramm Zn berechnet nach dem Volta- meter	n J
		ccm	Milligramm J			ccm	Milligramm J						
			vor	nach	Diffe- renz		vor	nach	Diffe- renz				
										der Electrolyse			
0,976	15	111,4	188,7	39,2	-99,5	162,5	202,3	301,5	+99,2	41,99	0,602		
0,488	11 $\frac{1}{4}$	113,3	70,5	32,9	-37,6	164	102,1	140,1	+38,0	16,43	0,586		
0,248	13 $\frac{3}{4}$	113,8	36,0	13,3	-22,7	166,7	52,7	76,1	+23,4	10,13	0,579		

Mittel von n J = 0,589.

 $\frac{1}{2}$ CdCl₂.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchs- dauer in Stunden	Oberes Gefäß enthielt					Unteres Gefäß enthielt					Milli- gramm Cd berechnet nach dem Volta- meter	n Cl
		com	Milligramm Cl			Diffe- renz	com	Milligramm Cl			Diffe- renz		
			vor	nach	der Electrolyse			vor	nach	der Electrolyse			
1,08	18 $\frac{3}{4}$	105	40,1	11,9	-28,2	156,5	59,8	87,6	+27,8	78,5	0,565		
0,556	17	113,8	22,4	6,7	-15,7	161,7	31,8	47,0	+15,2	42,1	0,581		
0,282	19	113	11,3	2,2	-9,1	163,4	16,3	25,1	+8,8	24,4	0,581		

Mittel von n Cl = 0,576.

$\frac{1}{3}$ CdBr₂.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchs- dauer in Stunden	Oberes Gefäß enthält				Unteres Gefäß enthält				Milli- gramm Br berechnet nach dem Volta- meter	n Br
		ccm	Milligramm Br			ccm	Milligramm Br				
			vor	nach	Diffe- renz		vor	nach	Diffe- renz		
1,01	20,0	113	91,0	28,0	-68,0	160,3	129,1	196,6	+67,5	82,4	0,375
0,510	17	110,7	45,0	12,6	-32,4	163,2	66,4	98,4	+32,0	39,4	0,585
0,260	20	114,4	23,7	3,7	-20,0	163,2	33,8	54,1	+20,3	23,9	0,593

Mittel n Br = 0,584.

$\frac{1}{3}$ CdJ₂.

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchs- dauer in Stunden	Oberes Gefäß enthält				Unteres Gefäß enthält				Milli- gramm Cd berechnet nach dem Volta- meter	n J
		ccm	Milligramm J			ccm	Milligramm J				
			vor	nach	Diffe- renz		vor	nach	Diffe- renz		
0,99	12	113,7	140,3	48,2	-92,1	162,6	205,3	300,0	+94,7	73,8	0,554
0,53	24	115,0	77,7	23,6	-54,1	163,6	110,6	162,7	+52,1	41,4	0,561
0,50	17	110,5	70,5	24,2	-46,3	159,9	102,0	149,3	+47,3	37,7	0,543
0,252	23	113,3	36,4	8,3	-25,1	160,7	51,6	78,6	+27,0	21,9	0,550

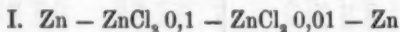
Mittel n J = 0,552.

Die Ueberführungszahlen zeigen bei jedem Salz mehr oder minder grosse Differenz in den einzelnen Versuchen, die Verschiedenheiten sind jedoch nicht grösser, wie sie andere Beobachter auch gefunden haben. Ein Einfluss der Concentration liess sich bei diesen Versuchen nicht erkennen, ich berechne deshalb bei jedem Salz den Mittelwerth aus allen Versuchen. Die letzte Decimalstelle macht keinen Anspruch auf Richtigkeit, mit der zweiten glaube ich der Wahrheit ziemlich nahe gekommen zu sein.

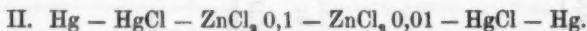
Meine Zahlen weichen von den Hittorf'schen bedeutend ab; aber von den Bein'schen¹⁾ Zahlen stimmt der Werth für CdCl_2 $n\text{Cl} = 0,57$ mit dem meinigen $0,58$ sehr gut überein, für CdJ_2 zeigte sich grössere Abweichung.

Inwieweit meine Zahlen der Wahrheit nahekommen, werden wir sehen, wenn wir dieselben auf andere Weise zu bestimmen suchen.

Betrachten wir Concentrationsketten von der Form:



und



Nach Helmholtz²⁾ ist die Potentialdifferenz einer Concentrationskette, vorausgesetzt dass innerhalb des Concentrationsunterschiedes n sich nicht ändert, für Schema I:

$$P_k - P_a = q(p_0 - p) V_0 \cdot n \cdot \log \frac{q_a}{q_k},$$

worin q die auf ein Aequivalent Salz kommende Wassermenge in Aequivalenten, p_0 der Dampfdruck des reinen Wassers, p der einer Lösung, welche auf 1 g Salz S Gramm Wasser enthält, und V_0 das Volumen der Masseneinheit. Für Schema II:

$$\Pi_k - \Pi_a = q(p_0 = p) V_0 (1 - n) \log \frac{q_k}{q_a}.$$

Werden für I und II gleiche Concentrationen verwendet, so sind q , p und V in beiden Gleichungen identisch, mithin

$$\frac{P_k - P_a}{\Pi_k - \Pi_a} = \frac{e_1}{e_2} = - \frac{n}{1-n};$$

1) Bein, l. c.

2) Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Akad. 26. Nov. 1877.

Das Verhältniss der electromotorischen Kräfte giebt uns also leicht die Ueberführungszahl.

Der zur Untersuchung verwendete Apparat war derselbe, wie ihn Nernst¹⁾ benutzte, die Concentrationselemente waren in der von ihm angegebenen Weise aufgestellt.

Da es mir nur auf das Verhältniss der electromotorischen Kräfte ankam, brauchte ich den absoluten Werth nicht zu bestimmen. Ich konnte das Verhältniss einfach messen, indem ich die Elemente einmal hintereinander und einmal gegeneinander schaltete, aus den mit einem d'Arsonvalspiegelgalvanometer beobachteten Ausschlägen liess sich die Zahl leicht ableiten.

Ich habe die Untersuchung mit ZnCl_2 und CdCl_2 angestellt, indem ich die nach Schema I hergestellten Elemente mit dem Amalgam des betreffenden Metalles beschickte, und sie nach II in der von Nernst beschriebenen Weise zusammensetzte. Auch hier zeigt sich der Einfluss des etwa gelösten Sauerstoffs. Es ist absolut nothwendig, auch hier mit luftfreien Lösungen zu arbeiten, wenn man heftige Schwankungen vermeiden will; wendet man die Vorsicht an, die Lösungen unter der Luftpumpe auszukochen, so zeigen die einzelnen Beobachtungen für jede Kette Differenzen von kaum 1 Proc.

Die folgenden Tabellen geben die gefundenen Zahlen an:

	Concentration	$\frac{e_2}{e_1}$	n Cl		Concentration	$\frac{e_2}{e_1}$	n Cl
ZnCl_2	0,1—0,01	0,71	0,585	CdCl_2	0,1 —0,01	0,74	0,575
	0,05—0,005	0,70	0,588		0,05—0,005	0,76	0,568
	0,02—0,002	0,72	0,583		0,02—0,002	0,78	0,562
	0,01—0,001	0,72	0,583		0,01—0,001	0,72	0,583

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung zwischen diesen Zahlen und den vorher gefundenen eine zufriedenstellende.

Ob wir in den gefundenen Zahlen thatsächlich den Grenzwert der Ueberführungszahlen vor uns haben, d. h. ob sich dieser Werth mit weiterer Verdünnung nicht mehr verändert, werden wir am besten beurtheilen können, wenn wir die Grenzwerte der molecularen Leitfähigkeit aus ihnen berechnen.

1) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 129—181. 1889.

Wir haben die Gleichungen:

$$\lambda_{\infty} = u + v; \quad n = \frac{v}{u + v}, \quad \text{also} \quad \lambda_{\infty} = \frac{v}{n}.$$

Nehmen wir an, dass in äusserster Verdünnung die Ionen-geschwindigkeiten für Chlor, Brom und Jod auch bei zweiwerthigen Metallen dieselben sind, wie bei den Alkalien, so finden wir unter Zugrundelegung der Zahlen:

$$v_{\text{Cl}} = 63 \cdot 10^{-7}; \quad v_{\text{Br}} = 64^6 \cdot 10^{-7}; \quad v_{\text{J}} = 64 \cdot 10^{-7}$$

die Grenzwerte der molecularen Leitfähigkeiten aus meinen Ueberführungszahlen:

	$\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{CdBr}_2$	$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{ZnBr}_2$	$\frac{1}{2}\text{ZnJ}_2$
$10^7 \lambda_{\infty}$	109	110	116	105	107	108

Wershofen¹⁾ giebt nach seinen Bestimmungen über die Leitfähigkeiten dieser Grenzwerte an für:

	$\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{CdBr}_2$	$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$
$\lambda_{\infty} \cdot 10^7$	112	117	113

Die Uebereinstimmung ist nicht gerade glänzend zu nennen, Betrachten wir aber den auffällig hohen Werth von $\frac{1}{2}\text{CdBr}_2$, während man doch im Vergleich mit den Alkalien einen Werth zwischen $\frac{1}{2}\text{CdCl}_2$ und $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ erwarten sollte, so drängt sich die Vermuthung auf, ob nicht die von Wershofen selbst hervorgehobene Unreinigkeit seines CdCl_2 -Salzes und CdBr_2 -Salzes hier von Einwirkung gewesen sei.

Ebenso erscheint aber auch mein Werth für $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$ zu hoch.

Für $\frac{1}{2}\text{ZnCl}_2$ ist der Grenzwert des molecularen Leitungsvermögens von F. Kohlrausch²⁾ bestimmt zu $104 \cdot 10^{-7}$ in guter Uebereinstimmung mit meinem Resultat.

Berechnen wir die Wanderungsgeschwindigkeit der Cd- und Zn-Ionen für unendliche Verdünnung unter Benutzung der oben angewandten Formeln und Werthe:

1) Wershofen, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 480—525. 1890.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 161—226. 1885.

	$\frac{1}{2}$ CdCl ₂	$\frac{1}{2}$ CdBr ₂	$\frac{1}{2}$ CdJ ₂	$\frac{1}{2}$ ZnCl ₂	$\frac{1}{2}$ ZnBr ₂	$\frac{1}{2}$ ZnJ ₂
$u \cdot 10^7$	46	46	52	42	43	44

Wenn wir von dem Werth für CdJ₂ absehen, ist die Uebereinstimmung eine befriedigende. Ist aber schon die Abweichung der Ueberführungszahlen für andere Concentrationen, wie sie Hittorf und Bein bestimmt haben, für CdCl₂ und ZnCl₂ eine sehr bedeutende, so zeigt noch besonders der Werth für CdJ₂ bei verschiedenen Concentrationen eine ganz besondere Veränderlichkeit. In folgender Tabelle seien die verschiedenen Werthe zusammengestellt:

(H bedeutet Hittorf, B Bein)

$\frac{1}{2}$ CdCl ₂		$\frac{1}{2}$ CdJ ₂		$\frac{1}{2}$ ZnCl ₂		$\frac{1}{2}$ ZnJ ₂	
m i. Liter	n Cl	m i. Liter	n J	m i. Liter	n Cl	m i. Liter	n J
5	1,02 H	1,4	1,19 H	4	1,1 H	4	1,16 H
2	0,77 H	0,8	0,93 H			2	0,73 H
0,1	0,73 H	0,07	0,64 H				
0,1	0,57 B	0,04	0,64 B				
0,04	0,71 H	0,04	0,64 H	0,04	0,70 H	0,06	0,68 H
0,002-0,01	0,58	0,002-0,01	0,55	0,002-0,01	0,60	0,002-0,01	0,59

Aus diesen Zahlen lässt sich besonders deutlich diese schnelle Veränderlichkeit von nJ bei $\frac{1}{2}$ CdJ₂ mit der Concentration erkennen. Deshalb glaube ich auch, dass mein Werth für $nJ = 0,55$ bei $\frac{1}{2}$ CdJ₂ ebenfalls noch nicht den Grenzwert darstellt, dass es vielmehr noch weiterer Untersuchungen bedarf, um diesen genau festzulegen. Dagegen halte ich mich für berechtigt anzunehmen, besonders wegen der oben berechneten Uebereinstimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Metallionen bei unendlicher Verdünnung, dass die übrigen Werthe diesem Grenzwert sehr nahe kommen. Ich würde damit also die Wanderungsgeschwindigkeiten für unendliche Verdünnung für das Cd-Ion zu $46 \cdot 10^{-7}$, für das Zn-Ion zu $43 \cdot 10^{-7}$ bestimmt haben. F. Kohlrausch¹⁾ spricht die Ansicht aus, dass bei mehrwerthigen Metallverbindungen zwei Möglichkeiten vorhanden wären, entweder eine

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 50. p. 385—408. 1893.

grössere Beweglichkeit der einwerthigen Ionen in Verbindung mit den zweiwerthigen, oder eine grosse Veränderlichkeit der Ueberführungszahl. Meine Versuche machen es wahrscheinlich, dass bei den Haloidverbindungen das letztere der Fall ist, und dass die Ueberführungszahl erst bei grosser Verdünnung einen constanten Werth erreicht.

Ich will noch für die Concentrationen meiner Versuche mit Hilfe der Zahlen von Wershofen und Kohlrausch die „scheinbaren“ Wanderungsgeschwindigkeiten U und V berechnen.

c	$\frac{1}{2} \text{CdCl}_2$			$\frac{1}{2} \text{CdBr}_2$			$\frac{1}{2} \text{CdJ}_2$			$\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$		
	$\lambda \cdot 10^7$	$U \cdot 10^7$	$V \cdot 10^7$	$\lambda \cdot 10^7$	$U \cdot 10^7$	$V \cdot 10^7$	$\lambda \cdot 10^7$	$U \cdot 10^7$	$V \cdot 10^7$	$\lambda \cdot 10^7$	$U \cdot 10^7$	$V \cdot 10^7$
0,002	94	39	54	92	39	53	86	39	47	98	39	59
0,005	85	36	49	80	34	46	72	32	40	—	—	—
0,006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94	38	55
0,01	77	32	45	71	30	41	61	27	33	91	37	54

Die Uebereinstimmung für U ist auch hier bei $\frac{1}{2} \text{CdCl}_2$ und $\frac{1}{2} \text{CdBr}_2$ deutlich, dem gegenüber fällt das schnelle Wachsen der U und V auf beim $\frac{1}{2} \text{CdJ}_2$. Bei $\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$ ist das Wachsen der scheinbaren Beweglichkeiten viel langsamer als bei den Cd-Salzen. Schliesslich sei noch der Dissociationsfactor α berechnet. Wir haben, wenn n den Grenzwert darstellt

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad \lambda = U + V, \quad \frac{U}{V} = \frac{u}{v}, \quad \text{also} \quad \alpha = \frac{V}{v}.$$

Dies ergibt die Werthe:

c	$\frac{1}{2} \text{CdCl}_2$	$\frac{1}{2} \text{CdBr}_2$	$\frac{1}{2} \text{CdJ}_2$	$\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$
0,002	0,86	0,88	0,73	0,94
0,005	0,78	0,72	0,63	—
0,06	—	—	—	0,87
0,01	0,71	0,64	0,52	0,86

Diese Zahlen drücken dasselbe aus, was Wershofen¹⁾ sagt, dass der Zerfall der Moleculcomplexe bei CdCl_2 und

1) Wershofen, l. c. p. 515.

CdBr_2 viel schneller vor sich geht als beim CdJ_2 . ZnCl_2 zeigt die stärkste Dissociation.

Sehen wir jetzt, welche Ergebnisse die Untersuchung der Sulfate liefert.

Für die Voruntersuchung gelten dieselben Punkte wie für die Haloidverbindungen. Es zeigt sich auch hier, dass die Güte des destillirten Wassers ebenso wie der Sauerstoff der Luft einen grossen Einfluss hat.

Aber ein Unterschied macht sich sofort bemerkbar! Es gelingt nicht, selbst bei Anwendung aller oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln, die Abscheidung nur reinen Metalles zu erhalten.

Es lag nahe, hier an eine hydrolytische Dissociation zu denken, und es musste deshalb der Vergleich der ausgeschiedenen Menge Metalles mit dem Silbervoltameter Klarheit schaffen.

Für ZnSO_4 erhielt ich folgende Zahlen:

Concentration	Milligramm Zn		
	Berechnet nach dem Voltameter	Ausgeschieden an der Kathode	Verlust der Anode
0,01	33,68	39,1	31,0
0,005	20,63	24,0	17,3

Also das überraschende Resultat, mehr Zn ausgeschieden zu erhalten, als dem Voltameter entspricht! Man könnte nun vielleicht glauben, dass ein Theil des Zn als einwerthiges Ion auftritt.

Jedenfalls spricht dies gegen die hydrolytische Dissociation, aber sehen wir einmal zu, wie sich das Abscheidungsproduct zusammensetzt. Dasselbe bestand zum grössten Theile aus Metall, vermischt mit grossen weissen Flocken, scheinbar Hydroxyd. Als ich aber diese Flocken der Analyse unterwarf, zeigte es sich, dass sie trotz äusserst sorgfältigem Auswaschen eine sehr erhebliche Menge SO_4 enthielten.

Und zwar erhielt ich

in Concentration 0,01 mit 39,1 Zn 7,5 H_2SO_4 .

„ „ 0,005 „ 24,0 Zn 3,8 H_2SO_4 .

Diese H_2SO_4 ist nun sicherlich nur secundär in das Abscheidungsproduct hineingelangt. Wenn wir nämlich verdünnte

ZnSO₄-Lösung mit metallischem Zn oder noch besser mit Zinkamalgam stehen lassen, so bildet sich leicht ein basisches Salz. Es wird also ein Molecül H₂SO₄ einem Molecül Zn entsprechen, welches wir bei der Analyse zu viel finden müssen:

$$\begin{array}{rcl} 7,5 \text{ H}_2\text{SO}_4 & \text{entsprechen} & 4,9 \text{ Zn} \\ 3,8 \text{ H}_2\text{SO}_4 & \text{,,} & 2,5 \text{ Zn.} \end{array}$$

Demnach wären durch den electrischen Strom nur abgetrennt: 34,3 und 21,5 gegen 33,7 und 20,7 nach dem Voltameter berechnete. Die Zahlen zeigen Uebereinstimmung, wie die bei den Haloidverbindungen beobachteten; wir dürfen also annehmen, dass sich der Process thatsächlich so abspielt.

Die Anode zeigt ähnliche Erscheinungen, sie giebt natürlich infolge des fest anhaftenden basischen Salzes zu kleine Zahlen. Bei CdSO₄ treten dieselben Vorgänge auf, nur in weit geringerem Maasse. Ich konnte wohl auch hier in dem Kathodenniederschlag, der gleichfalls zu hoch ausfiel, SO₄ nachweisen, doch war eine quantitative Feststellung nicht mehr möglich.

Die Bestimmung der Ueberführungszahlen geschah in derselben Weise wie bei den Haloidverbindungen; alles dort Gesagte gilt deshalb auch hier. Die Feststellung der in den Gefässen enthaltenen Salzmenge führte ich anfangs als H₂SO₄-Bestimmung aus, später habe ich eine gemessene Menge in einer Platinschale zur Trockne verdampft, bis nahe zum Glühen erhitzt und dann gewogen. Führt man, nachdem die Schale im Exsiccator erkaltet ist, die Wägung schnell aus, so sind die Resultate genau.

Die auf nächster Seite folgenden Tabellen geben die beobachteten Zahlen an.

Betrachten wir die Zahl für ZnSO₄, so fällt es vor allem auf, dass der Verlust des Kathodengefässes in allen Fällen ganz erheblich kleiner ist als der Gewinn des Anodengefässes, während doch beide gleich sein müssten. Die befremdliche Thatsache, dass also ein Theil des Salzes spurlos verschwunden scheint, findet aber leicht ihre Erklärung, wenn wir das oben Bewiesene berücksichtigen. Wir sehen überall, dass das an der Kathode ausgeschiedene Metall das nach dem Voltameter berechnete bedeutend übertrifft. Rechnen wir also diesen

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchs- dauer in Stunden	Oberes Gefäß enthält				Unteres Gefäß enthält				Milligramm Zn		
		ccm	Milligramm ZnSO ₄			ccm	Milligramm ZnSO ₄			Berechnet nach dem Volta- meter	Verlust der Anode	Ausge- scheiden an der Kathode
			vor	nach	Diffe- renz		vor	nach	Diffe- renz			
I. 1,109	12 $\frac{1}{2}$	111,56	99,5	38,7	—	—	—	—	30,37	29,4	34,6	
II. 0,929	12 $\frac{1}{2}$	114,4	85,5	22,7	161,43	120,6	176,4	+55,8	33,17	31,8	36,7	
III. 0,866	13	114,18	79,6	29,0	161,75	112,4	157,5	+41,4	25,05	23,7	28,6	
IV. 0,275	12	113,73	25,2	2,8	162,7	36,0	56,7	+20,7	12,25	11,8	13,0	

$\frac{m}{100}$ im Liter	Versuchs- dauer in Stunden	Oberes Gefäß enthält				Unteres Gefäß enthält				Milligramm Cd		
		ccm	Milligramm CdSO_4			ccm	Milligramm CdSO_4			Berechnet nach dem Volta- meter	Verlust der Anode	Ausge- scheiden an der Kathode
			vor	nach	Diffe- renz		vor	nach	Diffe- renz			
I. 1,093	12 $\frac{1}{4}$	113,5	129,0	47,1	164,47	187,0	266,0	+79,0	68,64	68,9	72,2	
II. 0,734	12	110,19	84,0	20,1	168,42	124,5	185,0	+60,5	53,06	52,5	54,07	
III. 0,580	12	112,28	61,8	19,3	165,57	91,1	136,1	+45,0	36,71	37,4	37,4	
IV. 0,356	15	111,85	41,2	28,1	163,82	60,4	72,7	+12,3	10,11	9,5	11,4	

Ueberschuss in ZnSO_4 um und addiren ihn zu dem im Kathodengefäß gefundenen, so werden die Zahlen

Verlust des Kathodengefäßes	Gewinn des Anodengefäßes
I. 52,6	—
II. 54,1	55,8
III. 41,7	41,4
IV. 20,2	20,8

Wie man sieht, zeigen jetzt die Zahlen recht gute Uebereinstimmung. Berechnen wir, da die Veränderung der Anode die Zahlen des Anodengefäßes unsicher macht, aus dem Verlust des Kathodengefäßes die Ueberführungszahlen, so finden wir $n\text{SO}_4$ gleich

I. 0,668 II. 0,658 III. 0,673 IV. 0,661.

Die Zahlen stimmen unter sich gut überein und ergeben im Mittel $n\text{SO}_4 = 0,664$.

Bei CdSO_4 ist der Verlust der Anode ziemlich gleich dem nach dem Voltameter berechneten, wir haben somit keinen Fehler durch Verlust von CdSO_4 zu befürchten und es würde also der Gewinn des Anodengefäßes thatsächlich den wahren Zuwachs durch die Electrolyse bedeuten. Ich berechne also daraus die Ueberführungszahlen $n\text{SO}_4$

I. 0,620 II. 0,600 III. 0,626 IV. 0,630

und im Mittel 0,619.

Für ZnSO_4 liegen auch bereits Bestimmungen von Hittorf vor, derselbe findet für eine Concentration von etwa 0,03-normal den Werth $n\text{SO}_4 = 0,636$. Die Uebereinstimmung ist leidlich.

Auch hier versuchte ich noch mittels der Concentrationsketten die Ueberführungszahlen zu bestimmen. Ich verwendete im Schema II PbSO_4 als Depolarisator, wie es Goodwin¹⁾ angiebt, da Hg_2SO_4 sich zu leicht zersetzt. Bei ZnSO_4 konnte ich jedoch keine constanten Werthe finden, da zwar wohl die PbSO_4 -Kette constant blieb, aber nicht die Amalgamkette. Auch hier tritt die Bildung von basischem Salz auf, welche bewirkt, dass die electromotorische Kraft von der Zusammensetzung an continuirlich sinkt. Ich gebe ein paar Zahlen, wie ich sie unmittelbar nach dem Zusammensetzen erhalten habe:

1) Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. 13. p. 577—656. 1894.

Concentration	$\frac{c_2}{c_1}$	$n \text{ SO}_4$
0,025—0,0025	0,70	0,588
0,01 —0,001	0,71	0,585

Die Zahlen stimmen mit den oben gefundenen gar nicht überein; aus den genannten Gründen kann ich ihnen auch kein Gewicht beilegen.

Für CdSO_4 bleiben beide Ketten constant und ergeben die Werthe:

Concentration	$\frac{c_2}{c_1}$	$n \text{ SO}_4$
0,025—0,0025	0,60	0,625
0,01 —0,001	0,59	0,629

Die Uebereinstimmung ist eine gute zu nennen.

Wollten wir jetzt aus den gefundenen Ueberführungszahlen für ZnSO_4 und CdSO_4 mit Hülfe der vorhin berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten die moleculare Leitfähigkeit berechnen, so würden wir zu einem Resultat kommen, das von der von anderen Beobachtern gefundenen molecularen Leitfähigkeit erheblich abweicht.

Wenn wir also nicht die Annahme machen wollen, dass das Zn- und Cd-Ion in der Lösung des schwefelsauren Salzes sich mit anderer Geschwindigkeit fortbewegt als bei den Haloidverbindungen, bleibt uns nur übrig zu schliessen, dass auch hier Ionencomplexe vorliegen, die erst bei weiterer Verdünnung zerfallen.

Dass es wahrscheinlich ist, dass die Metallionen sich auch hier mit derselben Geschwindigkeit fortbewegen, lässt sich zeigen, wenn wir die moleculare Leitfähigkeit berechnen mit Hülfe der oben angegebenen Werthe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Cd- und Zn-Ionen und der bei den Alkalien gefundenen des SO_4 -Ions.

Wir haben

	$u \cdot 10^7$	$v \cdot 10^7$	$\lambda_\infty \cdot 10^7$
SO_4Zn	43	66	109
SO_4Cd	46	66	112

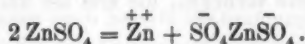
F. Kohlrausch giebt den Werth für $\text{ZnSO}_4 = 108 \cdot 10^{-7}$. Wershofen findet $108 \cdot 10^{-7}$ für CdSO_4 . Demnach würden meine Werthe den Grenzwert der Ueberführungszahlen nicht

darstellen. Es hat ja auch weiter nichts Merkwürdiges, dass die vom Sulfat eines Metalles gebildeten Ionencomplexe, dessen sämtliche Salze Neigung zur Bildung derselben zeigen, erst bei sehr grosser Verdünnung völlig dissociirt sind. Geht doch auch bei den Alkalisalzen die Dissociation der Sulfate viel langsamer vor sich als die der Haloidverbindungen.

Die von F. Kohlrausch und Wershofen bestimmten molecularen Leitfähigkeiten machen es möglich, die scheinbaren Beweglichkeiten U und V zu finden.

c	ZnSO_4			CaSO_4		
	$\lambda \cdot 10^7$	$U \cdot 10^7$	$V \cdot 10^7$	$\lambda \cdot 10^7$	$U \cdot 10^7$	$V \cdot 10^7$
0,002	86	29	57	85	27	58
0,005	—	—	—	75	34	51
0,006	74	25	49	—	—	—
0,01	68	23	45	67	21	46

Durchgehends ist die scheinbare Wanderungsgeschwindigkeit der Metallionen sehr gering, viel geringer als bei den Haloidverbindungen, während dieselbe für SO_4 zu gross erscheint. Zur Erklärung dieser Erscheinung sehen wir uns zur Annahme von Ionencomplexen gezwungen und zwar dürfte auch hier das negative Ion noch ein Metallatom enthalten. Es zerfällt also theilweise das Salz nach der Gleichung



Cd-Sulfat in gleicher Weise. Ausserdem sind natürlich noch freie $\overset{++}{\text{Zn}}$ - und $\bar{\text{SO}}_4$ -Ionen vorhanden; es sind dies genau dieselben Verhältnisse, wie sie bereits Hittorf für Jodcadmium nachgewiesen hat.

Fassen wir nochmals die Resultate der Versuche zusammen, so kommen wir zu dem Schlusse:

Der Grenzwert der Ueberführungszahlen von Zn- und Cd-Salz lässt sich in den Haloidverbindungen schon bei einer Verdünnung von $\frac{1}{100}$ — $\frac{2}{1000}$ -normal finden und die erhaltenen Werthe zeigen gute Uebereinstimmung mit dem Kohlrausch'schen Gesetze, die Sulfate dagegen enthalten in dieser Verdünnung noch Ionencomplexe, geben also diesen Grenzwert

nicht, vielmehr würde derselbe sich erst bei noch grösserer Verdünnung finden lassen.

Die Methode, die Ueberführungszahlen mittels der electromotorischen Kräfte zu bestimmen, giebt, wie ich gezeigt habe, recht brauchbare Zahlen; da dieselbe sich gegenüber der analytischen durch besondere Einfachheit auszeichnet, dürfte sie überall da vorzuziehen sein, wo keine Nebenreactionen ihre Anwendung unmöglich machen. Schade, dass dies nur bei wenigen Salzen nicht der Fall ist!

Göttingen, im Mai 1897.

(Eingegangen 22. Januar 1898.)

3. *Ueber einige zweckmässige
Abänderungen am Quadrantelectrometer;
von J. Elster und H. Gittel.*

Bei feineren electrostatischen Messungen am Quadrantelectrometer ist es ein Haupterforderniss, dass die Nadel des Instrumentes auch dann ihre Ruhelage bewahrt, wenn das eine Quadrantenpaar längere Zeit isolirt wird, während das andere zur Erde abgeleitet ist. So erfordern z. B. die Beobachtungen betreffend die electriche Natur der atmosphärischen Niederschläge oder die lichtelectriche Empfindlichkeit von Mineralien Zeiten von mehreren Minuten, innerhalb deren ein Ausschlag der Nadel, verursacht durch mangelhafte Isolation im Innern des Electrometers nicht erfolgen darf.

Zu den genannten Versuchen stand uns früher nur ein ziemlich feuchter Raum im Erdgeschoss unserer Wohnung zur Verfügung; wir waren daher genöthigt, da vielfach die Isolation der Instrumentes gelitten hatte, sie dadurch wieder herzustellen, dass wir die als Trockenmittel verwandte Schwefelsäure, die zugleich als Dämpfungsflüssigkeit diente, erneuerten. Diese an sich schon umständliche Operation wurde noch ganz wesentlich durch die Unzugänglichkeit der inneren Theile des Instrumentes erschwert. Das Bestreben, diese Missetände fortzuschaffen, führte uns dazu von der üblichen Construction mehrfach abzuweichen und Abänderungen anzubringen, die das Ziel hatten, den Aufbau des auseinander genommenen Instrumentes, sowie auch seine vollständige Austrocknung thunlichst zu beschleunigen.

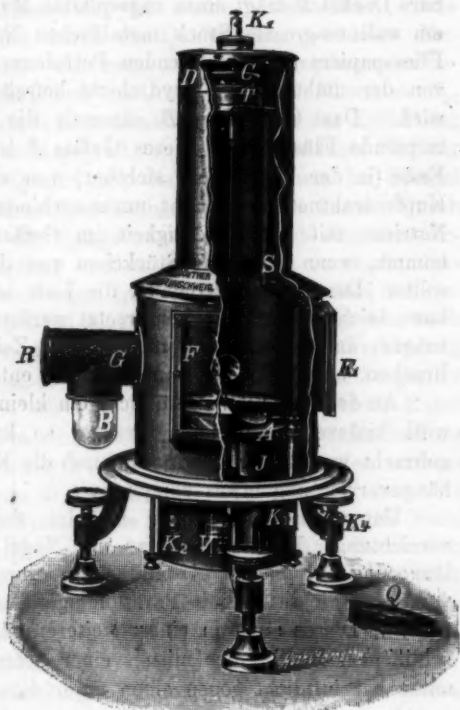
Diejenigen dieser Abänderungen, die sich bewährten und sich nach längerem Gebrauche als wirkliche Verbesserungen herausstellten, behielten wir bei und gelangten so schliesslich zu einer Form des Instrumentes, die zwar in allen wesentlichen Theilen mit der gebräuchlichen übereinstimmt, sich aber dadurch von jener unterscheidet, dass man Dämpfung, Einstellung der Nadel, Torsion der Suspensionsvorrichtung und

Austrocknung des inneren Raumes unabhängig voneinander zu regeln vermag.

Das Instrument ist in untenstehender Figur dargestellt.

In einem auf drei Stellschrauben ruhenden Metallteller sind vier starke, gefirnisste Ebonitsäulen *J* eingelassen, auf welchen die Träger der vier Quadranten in horizontaler Lage befestigt sind. Die Quadranten *Q* selber können mit je drei in Vertiefungen einfassenden Stiftchen unverrückbar auf diese aufgelegt werden. Zwei starke Messingsäulen *S* tragen die Aufhängevorrichtung *T*.

Diese besteht aus einem in einen Ebonitblock eingelassenen Torsionskopfe *C*, sodass man *C* drehen kann, ohne die Ladung des Stiftes, der die an einem Platindrahte von $\frac{1}{20}$ mm Stärke aufgehängte Nadel trägt, zu verändern. Der



ganze obere Theil des Instrumentes ist mit Rücksicht auf etwa erwünschte objective Ablesung durch eine mit zwei Glasfenstern *F* und *F*₁ versehene Metallglocke überdeckbar, deren unterer abgeschliffener Rand mit sanfter Reibung in einer Nute des Metalltellers gedreht werden kann. Der obere Theil *D* dieser Glocke ist abnehmbar. In die gegen das Gehäuse isolirte Klemme *K*₁ ist ein federnder Stift eingelassen,

so dass, wenn D mittels eines Bayonettverschlusses auf die Glocke fest aufgesetzt ist, K_1 mit der Nadel in metallischem Contacte steht; K_1 wird zur Ladung der Nadel mit dem einen Pole einer Trockensäule oder einer vielpaarigen galvanischen Batterie in Verbindung gebracht. Der Ansatz G dieser Glocke enthält die Trockenvorrichtung. Der abnehmbare Deckel R trägt einen zugespitzten Metallstift, auf welchen ein wallnussgrosses Stück metallischen Natriums, das mittels Fliesspapiers vom anhaftenden Petroleum und durch Schälcn von der umhüllenden Oxydschicht befreit wurde, aufgesteckt wird. Das Glasgefäss B sammelt die vom Natrium abtropfende Flüssigkeit. Dieses Gefäss B ist an seinem oberen Ende (in der Figur nicht sichtbar) von einem weitmaschigen Kupferdrahtnetz überspannt, um zu verhindern, dass metallisches Natrium mit der Feuchtigkeit im Gefässe B in Berührung kommt, wenn etwa das Stückchen von dem Drahte abfallen sollte. Das Natrium trocknet die Luft sehr schnell aus und kann leicht von aussen her ersetzt werden. Werden die Messungen am Instrumente für längere Zeit (Wochen) unterbrochen, so ist das Natrium zuvor zu entfernen.

An der Nadel ist, wie üblich, ein kleiner Magnet befestigt; wird bifilare Suspension bevorzugt, so kann auch diese angebracht werden, doch wird dadurch die Einrichtung der Aufhängevorrichtung etwas complicirter.

Unter dem Metallteller befindet sich die Dämpfungs-
vorrichtung. Die Drehungsaxe der Nadel ist an ihrer Verlängerung mit einer horizontalen, kreisrunden Dämpferscheibe versehen, die in ein mit Paraffinöl gefülltes Glasgefäss V eintaucht. Dieses steht in einem weiteren Glasgefässe mit abgeschliffenem Rande, das mittels einer Schraubvorrichtung von unten her luftdicht gegen einen unter dem Teller des Instrumentes angebrachten Gummiring angepresst werden kann. Die Dämpfung kann durch Mischung des Paraffinöls mit Petroleum innerhalb weiter Grenzen regulirt werden. Die Zuleitung zu den Quadranten erfolgt durch Drähte, welche innerhalb axial durchbohrter, gefirnisster Ebonitstäbe verlaufen und mit den Klemmen K_2 und K_3 verlöthet sind. Die Klemme K_4 dient dazu, die metallene Hülle des Instrumentes mit einer Erdleitung zu versehen.

Der Aufbau des Instrumentes gestaltet sich folgendermaassen:

Zunächst stellt man mittels einer Libelle die Quadranten-träger genau horizontal und hängt alsdann die Nadel ein. Sodann legt man die mit Marken gezeichneten Quadranten auf ihre Träger auf und stellt die Suspensionsvorrichtung der Nadel so (der Aufhängestift ist vertical verstellbar), dass sie in der Mitte des durch die Quadranten gebildeten Metallgehäuses schwebt. Nunmehr wird die Dämpfungsvorrichtung untergeschraubt, und nachdem die drei Klemmen K_2 , K_3 und K_4 provisorisch untereinander, bez. mit der Erdleitung verbunden wurden, wird geprüft, ob bei symmetrischer Stellung der Nadel zu den Quadranten die Scala bequem im Spiegel mittels des Ablesefernrohres beobachtet werden kann. Durch eine Verschiebung des Spiegelträgers lässt sich dies stets erreichen. Die Dämpfung in dem Paraffinöl ist so stark, dass die geringen, durch etwaigen Luftzug hervorgebrachten Schwingungen der Nadel hierbei nicht stören. Es erübrigt nun noch die Metallglocke überzuschieben und die Nadel durch Verbindung der Klemme K_1 mit einer der oben genannten Electricitätsquellen zu laden. Alsdann wird die Nadel eine etwas andere Ruhelage annehmen. Um sie wieder in ihre symmetrische Stellung zurückzuführen, stehen zwei Wege offen. Entweder entferne man den Verschluss D , wodurch der Torsionskopf frei wird und verändere die Torsion des Drahtes solange, bis die Nadel wieder einspielt, oder man bringe in die Nähe des Instrumentes einen Magnetstab, durch dessen Verschiebung leicht das Gleiche erreicht wird. Schliesslich beschickt man das Ansatzrohr G noch in der oben beschriebenen Weise mit Natrium und überlässt das Instrument, nachdem die nothwendigen Drahtverbindungen angebracht wurden, etwa eine Stunde sich selbst; alsdann ist es zum Gebrauche fertig.

Die Empfindlichkeit des Electrometers ist innerhalb weiter Grenzen veränderlich. Will man bei hohem Potential der Nadel (etwa 500—900 Volt) eine nur wenige Scalentheile pro Volt betragende Ablenkung haben, so entferne man die Quadranten ganz und benutze allein die Quadranten-träger, indem man die Nadel etwa 10 mm symmetrisch über denselben schweben lässt. Eine Verringerung der Empfindlich-

keit, ohne das Instrument zu öffnen, lässt sich natürlich auch dadurch erreichen, dass man das Potential der Nadel erniedrigt, was sofort geschehen kann, indem man nur einen Bruchtheil der freien Spannung der Trockensäule durch Einführung einer Verkürzungsnadel benutzt. Im allgemeinen empfiehlt es sich nicht, über eine Ladung von 300 Volt hinauszugehen; ein Normal-Clark-Element giebt dann je nach der Lage des astasirenden Magneten bei einem Scalenabstand von etwa 2 m einen commutirten Ausschlag von 150—400 Scth. (mm). Senkt man die Nadel sehr tief, sodass sie nur wenige Millimeter über der unteren Fläche des Quadrantengehäuses spielt, so kann man durch passende Ladung der Nadel erreichen, dass ein Volt einen einfachen Ausschlag von rund 1000 Scth. liefert. Die Ablenkungen sind dann allerdings nicht mehr symmetrisch. Immerhin lässt sich aber in diesem Falle das Instrument als ein äusserst empfindliches Electroskop benutzen, da es die Eigenschaft, bei isolirten Quadranten seine Ruhelage nicht wesentlich zu ändern, auch bei so hoher Empfindlichkeit beibehält.

Neuerdings (seit etwa zwei Monaten) verwenden wir zum Laden der Nadel eine Trockensäule, bei welcher der electro-negative Bestandtheil durch eine Mischung von Graphit mit Braunstein hergestellt ist. Diese hat sich bis jetzt zu dem angegebenen Zwecke durchaus bewährt. Eine Säule von 1500 Plattenpaaren liefert bei einem relativ sehr geringen inneren Widerstande je nach Temperatur und Feuchtigkeit der umgebenden Luft Potentialdifferenzen von 600—900 Volt.

Das Instrument wurde von Hrn. Präcisionsmechaniker O. Günther, Braunschweig, Technische Hochschule, gebaut und kann von demselben zum Preise von 200 Mark bezogen werden.

Wolfenbüttel, Januar 1898.

(Eingegangen 26. Januar 1898.)

4. Zur Bestimmung der Dauer electrischer Schwingungen von grossen Perioden; von J. Bergmann.

1. Grensdauer der electrischen Schwingungen von grossen Perioden. Angabe der zu messenden Zeit.

In der vorliegenden Abhandlung berichte ich über eine Messung der Zeit, welche sich als vortheilhaft erweist für das Studium electrischer Schwingungen von grossen Perioden. Zu dieser Gruppe rechnet man die Schwingungen, wenn ihre Periodendauer grösser ist als ein Millionstel einer Secunde. Die Grenze wird gezogen durch die Geschwindigkeiten der Körper, die man in Bewegung setzt, sei es um electrische Schwingungen hervorzurufen, oder um auf sie bezügliche Zeiten zu messen. Unter günstigen Umständen lässt sich mit den gewöhnlichen zur Hand befindlichen Mitteln eine Geschwindigkeit von 10 m/sec erreichen. Hiermit würde ein gleichförmig bewegter Körper in einem Millionstel einer Secunde eine Strecke von 0,01 mm durchlaufen. Solch eine Länge hat man aber vermittelst Centesimaltheilung eines Kreises bequem zur Verfügung und kommt darum bei der Wahl der Zeiteinheit, als welche ein zwar möglichst kleines, aber experimentell doch leicht verwendbares Intervall erwünscht ist, an die erwähnte Grenze heran.

Was die zu verändernde und zu messende Zeit betrifft, so denke man sich einen Körper, welcher ohne Dämpfung Sinusschwingungen ausführt, z. B. das Pendel oder den Balancier einer gehenden Uhr, ferner electromagnetisch getriebene Sachen, eine Lamelle, eine Saite oder eine Stimmgabel. Einzelne Stellen des Körpers bewegen sich dann in derselben Weise. Wenn man an einer von ihnen einen Punkt markirt, so giebt dessen Bewegung Anlass zur Unterscheidung von drei Schwingungselementen, nämlich

1. der Amplitude,
2. der Schwingungsdauer,
3. eines Stückes der Amplitude, welches der schwingende Punkt in einem Bruchtheile der Schwingungsdauer durchläuft.

Der Bruchtheil nun ist die uns interessirende Zeit. Von ihr ausgehend habe ich vorläufig die Periodendauer electrischer Schwingungen bestimmt. Das Ergebniss lässt aber übersehen, dass die Verwerthung der drei Elemente sich auch empfiehlt, wenn logarithmische Decremente, Phasenunterschiede und Schwingungsformen Gegenstand der Ermittlung sind.

2. Versuchsanordnung. Theorie der electrischen Schwingungen bei der Entladung eines Condensators.

Electrische Schwingungen kann man sich verschaffen, indem man in einer Drahtrolle einen Magneten oder eine zweite Drahtrolle rotiren lässt. Erfolgt die Rotation mit constanter Winkelgeschwindigkeit, so haben die Schwingungen constante Amplituden. Andere Versuche wären, einen Condensator von einer Stromquelle aus, etwa mit einer Inductionsrolle oder einer Kette, zu laden, ferner einen geladenen Condensator zu entladen. Sowohl in der Lade-, wie in der Entladeleitung verläuft die Bewegung der Electricität oscillatorisch, wenn in der Anordnung die Constanten der Leitung: Widerstand, Capacität und Coefficient der Selbstinduction, die nothwendigen Bedingungen erfüllen. Auf diese Weise entstehen gedämpfte Schwingungen.

Ich habe die Periodenzeiten von Schwingungen der letzteren Art gemessen und zwar an Entladungsströmen.

Die Versuchsanordnung war diejenige, welche Siemens getroffen hat, um den Isolationswiderstand von Kabeln zu prüfen. Die Fig. 1 veranschaulicht die Anordnung. In ihr bedeutet *C* einen Condensator, *K* eine Kette, *R* eine Drahtrolle. Zur Erde sind abgeleitet: ein Pol der Kette, eine Belegung des Condensators und ein Ende der Rolle. Eine in *B* befindliche Vorrichtung bedient die beiden Contacte 1 und 2. Wie angegeben, verbindet der Schluss von 1 die zweite Belegung des

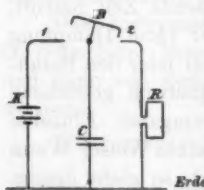


Fig. 1.

Condensators mit dem zweiten Kettenpole, sodass von der Kette aus die Belegung geladen wird. Wenn man darauf den Contact 1 unterbricht und 2 schliesst, so wird die geladene Belegung mit der Erde verbunden, und die angesammelte

Electricitätsmenge fliesst dorthin je nach Umständen ganz oder zum Theil ab.

Um die Bedingungen dafür anzuführen, dass während der Entladung electricische Schwingungen auftreten, bezeichne

Q die nach Unterbrechung von 1 und vor Schluss von 2 auf der Condensatorbelegung vorhandene Electricitätsmenge,

c die Capacität des Condensators,

p den Selbstinductionscoefficienten der Entladeleitung,

w ihren Widerstand.

Zur Berechnung der Menge q auf der Belegung und der Stromstärke i in der Leitung zur Zeit ϑ nach Beginn der Entladung bestehen sodann nach W. Thomson¹⁾ die beiden Gleichungen

$$(1) \quad p i d i + w i^2 d \vartheta = \frac{q}{c} i d \vartheta,$$

$$(2) \quad i = - \frac{d q}{d \vartheta}.$$

Wird daraus i eliminirt, so folgt

$$(3) \quad \frac{d^2 q}{d \vartheta^2} + \frac{w}{p} \frac{d q}{d \vartheta} + \frac{q}{p c} = 0.$$

Für den Fall, dass die Constanten p , c und w die Ungleichung erfüllen

$$\frac{w}{2} < \sqrt{\frac{p}{c}},$$

ist die Auflösung von Gleichung (3)

$$(4) \quad q = e^{-\frac{w}{2p} \vartheta} (A \cos \beta \vartheta + B \sin \beta \vartheta).$$

Hierin bedeuten A und B die willkürlichen Constanten des Integrals und zur Abkürzung ist

$$(5) \quad \beta = \sqrt{\frac{1}{p c} - \frac{w^2}{4 p^2}}$$

gesetzt.

Der Anfangspunkt der Zeit ϑ möge zusammenfallen mit dem Augenblick, in welchem durch Schluss des Contactes 2 die Leitung hergestellt wird. Da in diesem Moment die Entladung nach der Erde beginnt, vorher also die Leitung strom-

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 5. p. 393. 1853.

los war, so sind die Bedingungen zur Bestimmung von A und B

$$q = Q \quad \text{und} \quad i = 0 \quad \text{für} \quad \vartheta = 0.$$

Sie liefern

$$A = Q,$$

$$B = \frac{w}{2p\beta} Q.$$

Mithin ergibt die Gleichung (4) für die Electricitätsmenge q zu verschiedenen Zeiten ϑ den Ausdruck

$$(6) \quad q = Q e^{-\frac{w}{2p}\vartheta} \left(\cos \beta \vartheta + \frac{w}{2p\beta} \sin \beta \vartheta \right).$$

Die Summe in der Klammer lässt sich umgestalten durch Einführung eines Hülfswinkels φ , welcher bestimmt ist durch die Relation

$$(7) \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{2p\beta}{w}.$$

Damit wird

$$\frac{w}{\sqrt{w^2 + 4p^2\beta^2}} = \cos \varphi, \quad \frac{2p\beta}{\sqrt{w^2 + 4p^2\beta^2}} = \sin \varphi,$$

und man kann für q schreiben

$$(8) \quad q = \frac{Q}{\beta \sqrt{p^2 + c^2}} e^{-\frac{w}{2p}\vartheta} \sin(\beta \vartheta + \varphi).$$

Die Stromstärke i folgt daraus nach Gleichung (2) durch Differentiation. Bei Berücksichtigung des Ausdruckes für β in (5) erhält man

$$(9) \quad i = \frac{Q}{\beta p c} e^{-\frac{w}{2p}\vartheta} \sin \beta \vartheta.$$

Die Ausdrücke (6), (8), und (9) stellen mithin als Lösungen der Gleichungen (1) und (2) die Schwingungen der Electricitätsmenge auf der Belegung des Condensators und der Stromstärke in der Leitung C , 2, Rolle und Erde während der Entladung dar.

Untersucht man ihren zeitlichen Verlauf, so hat zuerst q seine extremen Werthe, wenn $i = 0$ ist. Nach Beginn der Entladung geschieht das wegen Gleichung (9) zu den Zeiten

$$\vartheta = 0, \quad \frac{\pi}{\beta}, \quad \frac{2\pi}{\beta}, \quad \frac{3\pi}{\beta} \dots$$

Die entsprechenden q sind

$$Q, -Qe^{-\frac{w\pi}{2p\beta}}, +Qe^{-\frac{2w\pi}{2p\beta}}, -Qe^{-\frac{3w\pi}{2p\beta}} \dots$$

Die Stromstärke nimmt ihre grössten und kleinsten Werthe an für

$$\frac{di}{d\vartheta} = 0 \quad \text{oder} \quad \beta \cos \beta \vartheta = \frac{w}{2p} \sin \beta \vartheta.$$

Dieser Bedingung wird genügt, falls die Gleichung (7) besteht. Wie die Gleichungen (8) und (9) zeigen, ist der aus (7) berechnete Winkel φ die Phase, um welche sich die Schwingungen von q und i unterscheiden.

Den Beginn der Entladung als Ausgangspunkt für ϑ behalten, sind die extremen Stromstärken vorhanden zu den Zeiten

$$\vartheta = \frac{\varphi}{\beta}, \quad \frac{\varphi + \pi}{\beta}, \quad \frac{\varphi + 2\pi}{\beta} \dots$$

Ihnen gehören die Werthe von i zu

$$i_1 = \frac{Q}{\beta p c} e^{-\frac{w\varphi}{2p\beta}}, \quad i_{1+n} = (-1)^n e^{-\frac{n w \pi}{2p\beta}} i_1,$$

wo n für die ganzen Zahlen von 1 an aufwärts gesetzt ist.

Für das Dämpfungsverhältniss κ der Schwingungen, den absoluten Betrag des Verhältnisses einer Amplitude zu der auf sie folgenden, erhält man daher

$$\kappa = e^{\frac{w\pi}{2p\beta}};$$

ferner, wenn T die halbe Dauer einer vollen Schwingungsperiode bezeichnet,

$$(10) \quad T = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{1}{pc} - \frac{w^2}{4p^2}}}.$$

Durch Vernachlässigung des zweiten Gliedes unter dem Wurzelzeichen entsteht hieraus der Näherungswerth

$$(10a) \quad T = \pi \sqrt{pc}.$$

Die Aenderung in der Zeit T will ich im Folgenden als Periode ansehen.

3. Ueber die Ermittlung einer Periodendauer. Arbeiten aus der Literatur. Rayleigh'sche Contacts.

Wenn es sich nun darum handelt, den Werth von T anzugeben, so würde man ja die Constanten unter dem Wurzelzeichen einsetzen und T berechnen können. Einfacher jedoch erreicht man das Ziel experimentell, indem man so vorgeht, wie es zur Bestimmung der Periodendauer irgend eines in Schwingungen verlaufenden Processes allgemein zu geschehen pflegt. Es heisse:

Periodenzeit ein die zu bestimmenden und abgezählten Perioden fassender Zeitraum;

Einheitszeit derjenige, auf welchen ebenfalls abgezählte Zeiteinheiten von bekanntem Werthe entfallen.

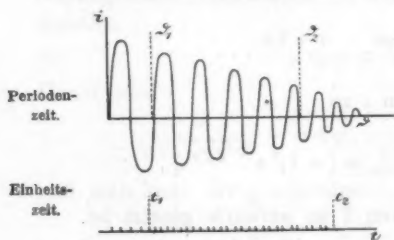


Fig. 2.

gewählt und T galvanometrisch bestimmt. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaassen.

In der Fig. 2 ist die Curve der Gleichung (9) gezeichnet, darunter die Einheitszeit angedeutet. Fasst die Differenz $\vartheta_2 - \vartheta_1$ die Anzahl a Perioden von der Dauer T , ferner $t_2 - t_1$ ebenso ν Einheiten von dem bekannten Werthe τ , so ist

$$\vartheta_2 - \vartheta_1 = aT, \quad t_2 - t_1 = \nu\tau,$$

$$T = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{t_2 - t_1} \frac{\nu}{a} \tau.$$

Um die Stärke des Entladungsstromes zu verschiedenen Zeiten ϑ mit dem Galvanometer zu messen, kann man sich der einmaligen oder der mehrmaligen Condensatorladung und -Entladung bedienen.

In dem einen Falle wird der Condensator einfach geladen

und entladen, und man beobachtet den ersten Ausschlag, welchen der Stoss des Entladungsstromes der Nadel ertheilt.

Bei der mehrmaligen Ladung wird der Condensator in der Secunde n mal geladen und entladen. Durch das Galvanometer fliessen in der Secunde daher auch n Stromstösse; diese lenken die Nadel aus der Ruhelage ab wie ein constanter Strom, sobald Schluss und Unterbrechung der Contacte 1 und 2 hinlänglich oft und regelmässig genug erfolgen.

Die Methoden der Multiplication und Zurückwerfung von W. Weber¹⁾ fallen unter das Verfahren der einmaligen Ladung.

Aus der Literatur möchte ich jetzt erst die Arbeiten anführen von drei Physikern, die sich mit electrischen Schwingungen von grossen Perioden beschäftigt und die Stromstärken ebenfalls galvanometrisch gemessen haben. Daraus ist an dieser Stelle zu erwähnen, wie zur Bestimmung der Schwingungsdauer anderweitig die Abgrenzung der Periodenzeit und die Messung der Einheitszeit erfolgte, und welche Mittel dabei gebraucht worden sind.

Zwei jener Arbeiten sind jüngeren Datums, sie rühren her von Tallqvist²⁾ und Seiler³⁾ und haben das Studium der Ladungsströme in der Leitung k , l und Condensator in der Fig. 1 zum Gegenstand. Tallqvist und Seiler benutzten die einmalige Ladung des Condensators und begrenzten die Periodenzeit mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher. Die Einheitszeit schafften sie sich mit Hülfe der Pouillet'schen Methode der Zeitmessung.

Ueber Schwingungen der Entladungsströme hat Klemenčič Versuche angestellt. Sie sind enthalten in einem Anhang⁴⁾ zu der Abhandlung über Klemenčič's weiter zurückliegende Bestimmung der Grösse v , des Verhältnisses electrostatisch gemessener Einheiten zu ihrem Werthe im electromagnetischen Maasssystem und in einer sich anschliessenden Abhandlung⁵⁾ „Ueber die Dämpfung electrischer Oscillationen“.

1) W. Weber, Abhandl. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1. p. 230. 1846.

2) Hj. Tallqvist, Wied. Ann. 60. p. 248. 1897.

3) U. Seiler, Wied. Ann. 61. p. 30. 1897.

4) J. Klemenčič, Erner's Rep. 22. p. 585. 1886.

5) l. c. p. 587.

Klemenčič hat die n malige Ladung und Entladung des Condensators angewandt. Seine Unterbrechungsvorrichtung war ein Stimmgabelunterbrecher mit den von Rayleigh¹⁾ beschriebenen Contacten.

Rayleigh'sche Contacte werden dadurch gebildet, dass ein „metallic dipper“, ein gerader Platinstift, in Quecksilber eintaucht in einer zu dessen Oberfläche senkrechten Richtung. Der Stift sitzt an dem Zinken einer electromagnetisch anzuregenden Stimmgabel oder an einem anderen, in Schwingungen zu versetzenden Stiftträger, Lamelle, Saite oder dgl. Das Ganze ist so angeordnet, dass während einer Schwingung die Spitze des Platinstiftes ein Stück ihrer Bahn im Quecksilber zurücklegt.

Die Periodenzeit bei Klemenčič's Versuchen war also ein Bruchtheil der Schwingungsdauer einer Stimmgabel. Die Einheitszeit ermittelte Klemenčič auch nach Pouillet und setzte

$$t = \frac{1}{n} \frac{\varphi}{\Phi},$$

wenn φ und Φ die Ablenkungen der Galvanometernadel durch die Stromstöße, bez. durch den Dauerstrom sind, und wenn der Condensator in der Secunde n mal geladen und entladen wird.

4. Berührungsdauer der Metalle eines Rayleigh'schen Contactes. Einstellung des Quecksilbernapfes.

Zu den Beobachtungen der Stromstärken mit dem Galvanometer verwende ich wie Klemenčič die mehrmalige Ladung und Entladung des Condensators. An den Stellen 1 und 2 in der Fig. 1 sind Quecksilbercontacte nach Rayleigh eingeschaltet und werden so geschlossen und unterbrochen, dass die Platinstifte mit einem Phasenunterschiede von 180° schwingen.

Die Dauer des Contactes 2 repräsentirt die Periodenzeit. Diese wird aber nicht erhalten vermittelt einer nach Pouillet für sich getrennt gemessenen Einheitszeit, sondern abgeleitet aus den drei Elementen, welche man nach dem Früheren an der Bewegung eines Punktes unterscheiden kann, wenn er an einem dämpfungsfreie Sinusschwingungen ausführenden Körper markirt ist.

1) Rayleigh, Phil. Mag. (5) 21. p. 10. 1886.

Die Elemente waren die Schwingungsdauer, die Amplitude und ein Stück der Amplitude. An einem Rayleigh'schen Contacte sind dieselben vorhanden, denn der markirte Punkt bietet sich dar als die Spitze des Platinstiftes, und es liegt die Amplitude zwischen den Umkehrpunkten der Stiftspitze, das Amplitudenstück ist gegeben durch den halben, von der Spitze des Stiftes im Quecksilber zurückgelegten Weg, die Schwingungsdauer endlich ist gleich der Schwingungsdauer des Stifträgers.

Um die Berührungsdauer der Contactmetalle anzugeben, sollen Voraussetzungen sein, dass die Dauer begrenzt wird durch die beiden Momente, in denen die Spitze des Platinstiftes durch die Oberfläche des Quecksilbers hindurchgeht; ausserdem sollen jene Momente von dem Zeitpunkt der Umkehr des Platinstiftes im Quecksilber gleich weit entfernt sein. Die Schwingungsbahn der Stiftspitze mag als geradlinig gelten. Unter diesen Annahmen erhält man die Periodenzeit auf folgende Weise.

Ein Punkt P von der Masse 1 führt auf einer Geraden um die Gleichgewichtslage A in Fig. 3 Sinusschwingungen aus, ohne Dämpfung. Welche Zeit vergeht, wenn während der Bewegung von C nach B der Punkt den Weg CP zurücklegt, und der Abstand $CP = s$, ferner die Amplitude $BC = 2r$ und die Dauer einer vollen Schwingung $= \tau$ gegeben sind?

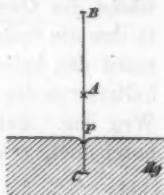


Fig. 3.

Bezeichnet x den Abstand des Punktes von A zur Zeit t , so ist seine Bewegung bestimmt durch die Gleichung

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + c^2 x = 0.$$

Daraus folgt

$$x = a \cos ct + b \sin ct,$$

a und b die willkürlichen Constanten des Integrals, c gegeben durch die Relation

$$\frac{1}{c} = \frac{\tau}{2\pi}.$$

Die Zeit rechne ich von einem Augenblick an, in welchem

P in C umkehrt. Dann sind die Bedingungen zur Bestimmung von a und b , dass für $t = 0$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad x = r$$

ist. Demnach wird

$$x = r \cos ct.$$

Wenn der Punkt von C aus das Stück s zurückgelegt hat, so ist

$$x = r - s.$$

Führt man dieses s ein und beachtet den Werth von $1/c$, so erhält man für die zum Durchlaufen von s erforderliche Zeit

$$t = \frac{x}{2\pi} \arccos \left(1 - \frac{s}{r} \right).$$

Die horizontale Linie über Hg in Fig. 3 möge die Oberfläche des Quecksilbers andeuten und C die Stelle, an welcher in ihm die Spitze des Platinstiftes umkehrt. Das Stück s stellt somit den halben, während einer vollen Schwingung des Stift-halters von der Spitze des Stiftes im Quecksilber zurückgelegten Weg dar. Zuzufolge dessen ist, wenn ϑ die Berührungsdauer bezeichnet, $\vartheta = 2t$ und man erhält

$$(11) \quad \vartheta = \frac{x}{\pi} \arccos \left(1 - \frac{s}{r} \right).$$

Für s bestehen die Grenzen

$$0 < s < 2r.$$

Das Argument des Arcuscossinus kann daher auch negativ werden. Das tritt ein für $s > r$. Für solche Werthe von s braucht man die Gleichung

$$\arccos(-z) = \pi - \arccos z.$$

Es ist zunächst

$$\cos(\pi - \alpha) = -\cos \alpha.$$

Setzt man weiter

$$\alpha = \arccos z, \quad \text{demnach} \quad -z = -\cos \alpha,$$

so ergibt sich

$$\arccos z + \arccos(-z) = \pi.$$

Wenn der Platinstift schwingt und in das Quecksilber eintaucht, so liefert die Formel (11) die Lösung der beiden Aufgaben:

A. Gegeben ist die Höhe des Quecksilbernapfes, gesucht wird die Berührungsdauer der Metalle.

B. Gegeben ist die Berührungsdauer, gesucht wird die Einstellung des Napfes, welche zur Erlangung der Dauer nothwendig ist.

Man stellt ein mit Hülfe der Länge s und hat explicite

$$(12) \quad s = 2r \sin^2 \frac{\pi}{2\tau} \vartheta.$$

Die anlässlich der beiden Aufgaben A und B zu bestimmenden Grössen sind

1. die Amplitude der Spitze des Platinstiftes $2r$,
2. die Hälfte s des von ihr während einer vollen Schwingung im Quecksilber zurückgelegten Weges,
3. die Schwingungsdauer τ des Stiftträgers.

Hiervon erhält

man 1. und 2. vermittelst eines Rayleigh'schen Contactes von der aus Fig. 4 ersichtlichen Einrichtung.

Die auf dem Kopfe mit Kreistheilung versehene Stellschraube S trägt den Quecksilbernapf, sodass man ihn all-

mählich heben und senken kann. Die Höhen des Napfes werden an einer neben S vertical aufgestellten Scala abgelesen. Die Kreistheilung giebt die Hundertstel der Theile auf der Verticalscala an.

Als Träger für den Platinstift dient der Halter D . Seitlich an D ist der Leitungsdraht befestigt, durch welchen die Stromzuführung zu dem Platinstifte erfolgt. Von dem Stift aus durch den Contact ist sodann die Strombahn: Quecksilber, Napf, Stellschraube und der Leitungsdraht L .

Die Amplitude $2r$ bestimmt man aus den Umkehrpunkten, welche ein an dem Halter befindlicher Zeiger auf der Scala anzeigt. Hierzu eignet sich gleich das obere Ende des Platinstiftes, wenn es umgebogen und so lang genommen wird, dass es die Theilung der Scala ein wenig bedeckt.

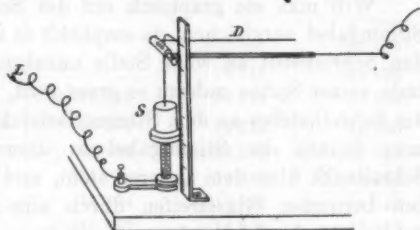


Fig. 4.

Zum Messen des Weges s legt man auf der Scala einen Ausgangspunkt fest. Als solchen kann man den Umkehrpunkt der Stiftspitze im Quecksilber wählen. Um diesen Punkt auf der Scala abzulesen, habe ich den Contact in einen Stromkreis eingeschaltet und den Quecksilbernafp langsam verschiebend, Schluss und Unterbrechung der Leitung beobachtet, während der Platinstift Schwingungen ausführte. Mit einer gut gearbeiteten Stellschraube, mit reinen Contactmetallen und bei sorgfältiger Aufstellung des den Contact tragenden Apparates ist jene Stelle deutlich herauszufinden. Giebt die Länge l_0 ihre Lage auf der Scala an und man hat den Napf gehoben bis l_n , so ist

$$s = l_n - l_0.$$

Die Schwingungsdauer \mathcal{T} wird ermittelt auf bekannte Weise.

Will man sie graphisch mit der Schwingungsdauer einer Stimmgabel vergleichen, so empfiehlt es sich, an dem Halter D den Schreibstift an einer Stelle anzubringen, dass die Amplitude seiner Spitze nahezu so gross wird, wie die von der Spitze des Schreibstiftes an dem Stimmgabelzinken gemachten. Wenn man danach die Stimmgabel so anordnet, dass der eine Schreibstift über dem anderen steht, und zur sicheren Führung den berussten Glasstreifen durch eine passend angebrachte Schiene hindurchbewegt, so kann man an den Schreibstiften mit der linken Hand den Glasstreifen vorüber ziehen, während man mit der rechten die Stimmgabel anstreicht. Auf diese Weise entstehen die Curven zum Abzählen von \mathcal{T} mit Leichtigkeit beim ersten Versuch.

Wo man zum Studium electrischer Schwingungen Contacte nach Rayleigh anwendet, kann es vielfach erwünscht sein von den beiden Stücken: Contactdauer und einzustellende Höhe des Quecksilbernafes, das eine angenähert zu kennen, wenn das andere gegeben ist, ohne erst nach den beiden Formeln (11) und (12) die Rechnung ausführen zu müssen. Entsprechend den Aufgaben A und B auf p. 695 habe ich deshalb die Berührungszeiten und zugehörigen halben Wege der Spitze des Platinstiftes im Quecksilber für eine Anzahl vorkommender Fälle zusammengestellt. Als Längeneinheit λ wurde ein Centesimaltheil der Kreistheilung auf S in Fig. 4 genommen.

Unter Berücksichtigung der für die Bewegung der Stiftspitze gemachten Voraussetzungen enthält bei einer Schwingungsdauer des Stiftträgers von $\tau = \frac{1}{30}$ sec die folgende Tabelle die Zeiten ϑ in Millionsteln einer Secunde für eine Anzahl Werthe von s , die zu vier Amplituden gehören.

Dem Wachsen des Weges s beim Emporsteigen des Quecksilbernapfes folgend, beginnen die Zahlenreihen am Fusse der Tabelle.

Berührungszeiten der Metalle eines Rayleigh'schen Contactes bei einer Schwingungsdauer des Platinstiftes von $\tau = \frac{1}{30}$ sec.

$2r \cdot 10^{-2}$ $s \cdot 10^{-2}$	16 λ	20 λ	24 λ	28 λ
28 λ				0,033 333
26				27 590
24			0,033 333	25 109
22			27 118	23 120
20		0,033 333	24 411	21 366
18		26 508	22 222	19 740
16	0,033 333	23 496	20 272	18 187
14	25 664	21 034	18 443	0,016 667
12	22 222	18 804	0,016 667	15 146
10	19 348	0,016 667	14 890	13 593
8	0,016 667	14 590	13 061	11 967
6	13 985	12 300	11 111	10 213
4	11 111	9 844	8 922	8 224
2	7 669	6 826	6 215	5 743
0	0,000 000	0,000 000	0,000 000	0,000 000

Die Ganghöhe der benutzten Stellschraube war

$$100 \lambda = \frac{25}{27} \text{ mm.}$$

Da die Zeit ϑ eine Function des Verhältnisses s/r ist, so sind die Zahlen auch auf andere Längen λ anwendbar.

In Centimetern sind die Werthe der vier Amplituden

$$2r = 1,48, 1,85, 2,22, 2,59 \text{ cm.}$$

5. Anwendung von mehr als einem Contact. Uebergreifende Contacte. Ein Hebelunterbrecher.

Im Anschluss an das über einen Contact Gesagte sind jetzt Fälle zu betrachten, in denen mehr als ein Contact An-

wendung findet und im Gegensatz zu dem Betrieb mit rotirenden, durch schwingende Körper bedient werden. Theils um *eine* Stelle in jeder von zwei oder mehreren Strombahnen, theils um dieselbe Strombahn an mehreren Stellen zu unterbrechen, hat man Vorrichtungen der gedachten Art in ziemlicher Mannichfaltigkeit construirt. Es seien nur angeführt: der Unterbrecher von Foucault, die von du Bois-Reymond herrührende Form, in anderer Weise ausgeführt von Lewandowsky, ferner der Pendelunterbrecher von Helmholtz, sodann die verschiedenen Stimmgabel- und Saitenunterbrecher, schliesslich der von mir beschriebene Disjunctor.¹⁾

Ich will annehmen, dass ein Unterbrecher ausgerüstet ist mit lauter Rayleigh'schen Contacten. Jeder einzelne möge die Einrichtung haben, dass nach Herstellung der Strombahn in der Reihenfolge der Leiter: Stellschraube, Quecksilber und Platinstift, die weitere Fortführung des Stromes durch den Stifthalter selbst oder durch eine Leitung erfolgt, welche an dem Stifthalter entlang läuft bis zu einer nahezu in Ruhe bleibenden Stelle, und dass erst von da ab der Strom vermittelt eines leicht federnden Drahtes in die Versuchsanordnung übergeht.

An Stimmgabelunterbrechern sieht man den zweiten Theil der Strombahn auch in anderer Weise hergestellt. Der Strom fliesst durch einen quer über den Zinken gelegten Bügel, sodann durch einen zweiten Contact, aus dessen Quecksilber die Spitze des Platinstiftes nicht heraustritt. Letzteren, gewissermaassen todten Contact, scheidet der kleine Kunstgriff, die Leitung an dem Stifthalter entlang zu führen, aus und ermöglicht es, an seine Stelle einen anderen, wirklichen Unterbrechungscontact zu setzen.

Die besprochene Zeitmessung giebt uns die Mittel an die Hand, bei mehreren Contacten unter den schwingenden Platinstiften den Quecksilbernäpfen die erforderlichen Höhen planmässig ebenso zuzuweisen, wie bei einem einzelnen. Man bewirkt die Einstellungen mit Berücksichtigung der halben, von den Stiftspitzen im Quecksilber zurückgelegten Wege, nachdem

1) Vgl. hierzu ausser der einschlägigen Literatur auch die Abhandl. von A. Dvořák, *Westphal's Zeitschr. f. Instrumentenk.* 11. p. 423. 1891.

man zuvor auf Scalen Ausgangspunkte abgelesen hat. Je nach Umständen beachtet man die Differenzen oder die Summen der Wege.

Die folgenden vier Combinationen von Contacten sollen behandelt werden.

Für einen Contact κ , dessen Stifträger die Schwingungsdauer \mathfrak{T} hat, bezeichne allgemein

ϑ_κ die Berührungsdauer der Metalle,

$2\tau_\kappa$ die Amplitude der Spitze des Platinstiftes,

s_κ den halben, von der Spitze im Quecksilber zurückgelegten Weg.

1. Fall. Zwei Strombahnen enthalten die Contacte a und b . Die Schwingungen der Platinstifte haben gleiche Phasen.

Die Anordnung entsteht dadurch, dass die Stifte beide an dem schwingenden Ende eines Stifträgers sitzen, wie an dem Unterbrecher nach Foucault und an meinem Disjunctor.

Zur Einstellung der Quecksilbernäpfe bilde ich die halbe Differenz der Contactzeiten

$$\delta_0 = \frac{1}{2}(\vartheta_b - \vartheta_a).$$

Ist zur Abkürzung

$$\alpha = 1 - \frac{s_a}{r_a},$$

$$\beta = 1 - \frac{s_b}{r_b},$$

so wird

$$(13) \quad \delta_0 = \frac{\mathfrak{T}}{2\pi} \arcsin(\alpha \sqrt{1 - \beta^2} - \beta \sqrt{1 - \alpha^2}).$$

Stellt man einen Napf, etwa den von Contact b , so hoch, dass Stift und Quecksilber sich im Schwingungscentrum treffen und trennen, so ist

$$s_b = r_b, \quad \beta = 0.$$

Folglich wird

$$\delta_0 = \frac{\mathfrak{T}}{2\pi} \arcsin\left(1 - \frac{s_a}{r_a}\right).$$

2. Fall. Zwei Strombahnen enthalten die Contacte a und c . Die Schwingungen der Platinstifte unterscheiden sich in den Phasen um 180° .

Man erhält die Phasendifferenz, indem man die Zinken einer Stimmgabel oder die Enden eines zweiarmigen, in Schwingungen zu versetzenden Hebels als Stifträger benutzt.

Tritt eine derartige Vorrichtung an die Stelle des Bügels B in der Fig. 1, so ist bei der Einstellung der Contacte dafür zu sorgen, dass die Leitung von der Kette zum Condensator geschlossen gehalten wird, während diejenige vom Condensator nach dem Galvanometer unterbrochen ist, und so umgekehrt. Das wird immer geschehen, falls die Stellungen der Näpfe die Bedingung

$$\vartheta_a + \vartheta_c < \mathfrak{I} \quad \text{oder} \quad s_a + s_c < r_a + r_c$$

erfüllen.

Uebergreifende Contacte. In den Fällen 1 und 2 bezieht sich die Zeitmessung auf Intervalle, in welchen die Spitze des Platinstiftes den Umkehrpunkt im Quecksilber enthaltende Amplitudenstücke durchläuft. Da die Spitze die grösste Geschwindigkeit im Schwingungscentrum erlangt, so ist es zum Gebrauch kleiner Zeiträume zweckmässig, ebenso wie bei dem Pendelunterbrecher, Amplitudenstücke zur Verfügung zu haben, auf denen das Schwingungscentrum liegt oder Stücke aus der Nähe derselben. Lässt dieses sich mit Rayleigh'schen Contacten auch erreichen?

Die erwähnten Amplitudenstücke sind verfügbar, wenn man in die Stromleitung zwei Contacte einschaltet, sodass die Stifte mit einem Phasenunterschiede von 180° schwingen, wie im Fall 2, den Quecksilbernäpfen giebt man aber Stellungen, denen zufolge die Stiftspitzen eine gewisse Zeit hindurch sich gleichzeitig im Quecksilber bewegen müssen.

Sind die gewählten Contacte a und c , so ist die Bedingung für die erforderlichen Stellungen

$$\vartheta_a + \vartheta_c > \mathfrak{I} \quad \text{oder} \quad s_a + s_c > r_a + r_c.$$

Für die Dauer δ_π der übergreifenden Contacte erhält man im Verlauf einer halben Schwingung des Stiftträgers, wenn

$$a = -1 + \frac{s_a}{r_a},$$

$$c = -1 + \frac{s_c}{r_c}$$

gesetzt wird,

$$(14) \quad \delta_\pi = \frac{\mathfrak{I}}{2\pi} \arcsin (a \sqrt{1-c^2} - c \sqrt{1-a^2}).$$

Der Ausdruck hat dieselbe Form wie derjenige δ_0 , wenn die Schwingungen der Platinstifte den Phasenunterschied Null haben. Nimmt man

$$s_e = r_e,$$

so vereinfacht sich auch wieder das Argument des Arcus-sinus.

Der Gebrauch übergreifender Contacte führt zu den weiteren Combinationen:

3. Fall. Ein gewöhnlicher Contact in der einen, zwei übergreifende Contacte in der anderen Strombahn.

4. Fall. In jeder von zwei Strombahnen übergreifende Contacte.

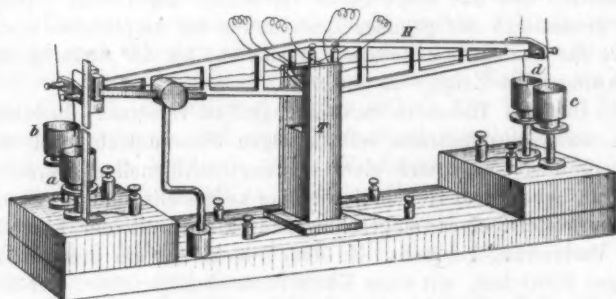


Fig. 5.

Die Formeln zur Einstellung der Nöpfe ergeben sich aus (11), (13) und (14) und brauchen an dieser Stelle wohl nicht weiter erwähnt zu werden.

Der Hebelunterbrecher. Einen Unterbrecher mit Hülfe eines zweiarmigen Hebels habe ich für die Versuche dieser Arbeit zusammengestellt. Die Fig. 5 veranschaulicht die wesentlichen Bestandtheile der Hebelvorrichtung.

Auf einem Grundbrett steht ein fester, oben ausgeschnittener Träger T , welcher in den Ausschnitt das auf einer dünnen Axe bewegliche Hebelstück H aufnimmt. Das Stück war aus einem trockenen Fichtenbrett von etwa 5 mm Dicke ausgesägt; die aus der Zeichnung ersichtliche Form hat es erhalten aus Rücksicht auf Stabilität und geringes Gewicht. Die eine Eigen-

schaft ist nothwendig zur Vermeidung von Eigenschwingungen, die andere erleichtert den Betrieb.

An den Enden des Hebels sind Querstäbchen angebracht, und darin je zwei leichte Doppelklemmschrauben befestigt. Einerseits halten die Klemmschrauben die Platinstifte, andererseits geht von jeder von ihnen eine Leitung an *H* entlang bis zur Drehungsaxe, von da durch einen federnden Draht nach dem Träger und daran herab, um auf dem Grundbrett zu enden.

Unter den Platinstiften befinden sich auf Stellschrauben die Quecksilbernäpfe, und es entstehen so die vier Contacte *a, b, c, d* von der in Fig. 4 bereits auseinandergesetzten Einrichtung. Von den Verticalscalen ist in der Fig. 5 nur die zum Contact *a* gehörende gezeichnet. Ich habe dieselbe zerschnitten und das obere Stück verstellbar angebracht. Denn es erwies sich zur genauen Bestimmung der Amplituden leichter, das Scalenstück passend zu richten, als die Stellung des schwingenden Zeigers zu ändern.

Um den Hebel in Schwingungen zu versetzen, benutzte ich einen gewöhnlichen selbstthätigen Stromunterbrecher mit Quecksilbercontact und einer starken Stahllamelle. Derselbe wurde neben dem Hebelunterbrecher aufgestellt, und das Stück *H* vermittelt eines eingeschlagenen Stiftes mit der Lamelle in Verbindung gebracht. Zu dem Zwecke war ein prismenförmiges Klötzchen, mit einer Kante nach oben gerichtet, auf der Lamelle befestigt. Ueber die Kante war ein straff gespannter Kautschukschlauch gezogen. Unter den Schlauch geschoben wurde der Stift auf der Kante so gehalten, dass der Hebel die Schwingungen der Lamelle vollständig mitmachte.

Wenn der Hebelunterbrecher im Gange ist, so können für zwei Strombahnen, unterschieden durch I und II, die angeführten Contactcombinationen verwirklicht werden mit folgenden Schaltungen:

1. Fall, *a* in I, *b* in II;
2. „ *a* „ I, *c* „ II;
3. „ *b* „ I, *a, c* „ II;
4. „ *a, c* „ I, *b, d* „ II.

Hieraus, und aus der über den Rayleigh'schen Contact angestellten Betrachtung ergiebt sich, dass der Hebelunter-

brecher die Vorrichtungen nach Foucault und du Bois-Reymond, die Saiten- und Stimmgabelapparate, ferner meinen Disjuncter, sodann das Gegenstück des Helmholtz'schen Pendelunterbrechers zur galvanometrischen Beobachtung periodischer Stromstösse in gleichem Maasse übersichtlich und einfach in sich vereinigt.

6. Ausgeführte Bestimmungen der Periodendauer electrischer Schwingungen.

An die Stelle des Bügels *B* in der Fig. 1 wurde der Hebelunterbrecher gesetzt, und die Contactcombination des Falles 2 verwandt; *c* diente als Lade-, *a* als Entladecontact.

Das Galvanometer war ein aperiodisches Spiegelgalvanometer nach Wiedemann, die Dämpfung bewirkte ein Kupferkörper. Der Multiplicator bestand aus fünf Rollen, die mit *A*, *B*, *C*, *D*, *E* bezeichnet werden sollen. Die Rolle *E* hatte wenig Windungen und einen Widerstand von 0,045 Ohm, die vier anderen hatten je 2730 Windungen, davon zwei mit ca. 101 Ohm, zwei mit ca. 100 Ohm Widerstand.

Die Rollen mit grosser Windungszahl wurden als *R* in der Fig. 1 gebraucht und erst alle vier, danach eine von ihnen, sodann zwei eingeschaltet.

Bei allen drei Versuchen benutzte ich die Rolle *E*, um durch sie der Richtung der Entladungsströme entgegengesetzt, einen constanten Strom hindurchzuleiten. Hiermit lenkte ich den Magneten des Galvanometers soweit ab, dass im Fernrohr das Ende der Scala erschien, deren mittlerer Theilstrich 200 die Ruhelage bezeichnete.

Während der Hebelunterbrecher im Gange war, wurde nun der Quecksilbernaf des Entladecontactes langsam gehoben und an der Contactscala die Stelle abgelesen, bei welcher die beginnende Rückwärtsbewegung des Scalenbildes den Eintritt der Berührung von Platinstift und Quecksilber anzeigte. Hiernach wurden bei weiterem Emporheben des Nafes hintereinander dessen Stellungen aufgesucht, bei welchen man im Galvanometer die Umkehrpunkte des Magneten beobachtete.

Bedeutung die Zahlenangaben unter
 U die Folgennummern der Umkehrpunkte,
 l und r die Scalablesungen links und rechts,
 l_v die jedesmaligen Stellungen des Quecksilbernappes,
 so hatten bei ungeänderter Ladedauer und ungeänderter
 Capacität des Condensators die mit den 4, 1 und 3 Rollen
 angestellten Versuche nachstehende Ergebnisse.

I. Rollen $A + B + C + D$.

U	l	r	l_v
Nr. 8	264		26,02
" 7		273	24,52
" 6	257		23,32
" 5		284	21,96
" 4	236		20,90
" 3		319	20,08
" 2	183		19,34
" 1		380	18,37
" 0	3		17,65

II. Rolle D allein.

Umkehrpunkte nicht beobachtet.

III. Rollen $C + D$.

U	l	r	l_v
Nr. 10	198		25,64
" 9		141	24,48
" 8	137		23,37
" 7		142	22,66
" 6	134		21,58
" 5		146	20,78
" 4	128		20,00
" 3		156	19,30
" 2	114		18,82
" 1		175	18,32
" 0	8		17,72

Auf der Contactscala wurde zu Anfang, mehrfach während
 des Verlaufes und am Schluss der Versuche die Amplitude
 der Spitze des Platinstiftes bestimmt. Sie hielt sich constant
 und es waren, wenn der Scalentheil $100 \lambda = p$ gesetzt wird,

$$2r = 16,2p.$$

Mithin bewirkte die Einschaltung der Rolle D allein keine
 Schwingungen, sie traten auf bei den Versuchen I und III,
 und ich zählte bei allen vier Rollen acht, bei den zweien
 zehn Perioden.

Bezeichnen T_I und T_{III} die Dauer, so folgt aus den An-
 fangs- und Endstellungen des Quecksilbernappes in I und III
 zunächst

Anzahl der Perioden	Halber Weg s im Quecksilber	$\arccos \left(1 - \frac{s}{r} \right)$
8 T_I	8,37 p	91° 54' 37"
10 T_{III}	7,92	88 43 36

Die zur Berechnung der T noch erforderliche Schwingungszahl des Hebelunterbrechers verglich ich graphisch mit derjenigen einer Stimmgabel. Ich erhielt 20,76 Schwingungen in der Secunde oder

$$\tau = 0,04817 \text{ sec.}$$

Folglich ist

$$T_I = \frac{91^\circ 54' 37''}{180^\circ} \frac{0,04817}{8} \text{ sec} = 0,00307 \text{ sec.},$$

$$T_{III} = \frac{88^\circ 43' 36''}{180^\circ} \frac{0,04817}{10} \text{ sec} = 0,00237 \text{ sec.}$$

Daher ist das Gesamtergebnis:

Versuche	Eingeschaltete Rollen	Beobachtet
I	$A + B + C + D$	$T_I = 0,00307 \text{ sec.}$
II	D	keine Schwingungen,
III	$C + D$	$T_{III} = 0,00237 \text{ sec.}$

Dasselbe steht mit der Theorie in gutem Einklang. Den Selbstinductionscoefficienten p der Entladeleitung stellen hauptsächlich die Rollen des Galvanometers dar. Erinnt man sich des Ausdruckes für die Schwingungsdauer, so ist mit grosser Annäherung

$$T \text{ proportional } \sqrt{p}.$$

Daher müssen, weil die Rollen nahezu dieselben electrischen Constanten hatten, alle vier eine grössere Schwingungsdauer ergeben, als zwei. In Uebereinstimmung damit ist T_{III} kleiner ausgefallen, als T_I .

Zur Entstehung von Schwingungen musste weiter $\frac{1}{2}w < \sqrt{p/c}$ sein. Durch die Einschaltung der einen Rolle D allein da-

gegen war p zu klein geworden, als dass diese Ungleichung noch erfüllt gewesen wäre. Infolgedessen hat sich bei dem Versuch II die Entladung des Condensators in Schwingungen nicht vollzogen.

Mit dem Vorstehenden ist das Wesentliche des über die Bestimmung der Periodendauer zu Sagenden erledigt. Was die Aufnahme der vollständigen Schwingungscurve anlangt, so folgt bei gutem Gange des Hebelunterbrechers der Magnet dem Heben und Senken des Quecksilbernappes so genau, dass sich das mit dem Fernrohr gesehene Scalenbild vor dem Fadenkreuz so hin- und herschieben lässt, wie ein beweglicher Maassstab vor einem festen Zeiger. Werden demnach zu verschiedenen Zeiten ϑ auch andere galvanometrische Ablenkungen notirt, als gerade die Umkehrstellen des Magneten, so ergeben sich alsbald beliebig viele Curvenpunkte. Man wird dadurch in den Stand gesetzt, je nach der Dauer der Periode kürzere oder längere Wellenzüge hinzuzeichnen.

Bei den Beobachtungen in I und III bin ich indessen vorläufig bei der Bestimmung der Periodendauer stehen geblieben aus einem Anlass, der selbstverständlich ist, aber erwähnt werden soll.

Berechnet man T_I mit Hülfe der Anfangs- und Endstellungen des Quecksilbernappes für 7, 6, 5 ..., desgleichen T_{III} für 9, 8, 7 ... Perioden, so ergeben die Reihen beide eine Zunahme der Dauer. So folgt aus I

Perioden	$r - s$	$\arccos\left(1 - \frac{s}{r}\right)$	T_I
8	- 0,27	91° 54' 37"	0,00 807 sec
7	+ 1,23	81 15 56	0,00 811
6	+ 2,48	72 32 33	0,00 824
5	+ 3,79	62 6 7	0,00 832

Diese Zunahme rührt her von Nebenumständen, welche verhindern, dass die Spitze des Platinstiftes die durch die einfache Gleichung $x'' + c^2x = 0$ bestimmte Bewegung mit aller Strenge ausführt. Es bietet das Quecksilber dem eindringenden Stifte einen nicht unbedeutenden Widerstand dar, daneben dürfte der zeitliche Verlauf der Magnetisirung

des Eisenkernes vom Electromagneten, welcher den Hebelunterbrecher treibt, in Betracht kommen. Die Wirkung jener Umstände, wird sich experimentell durch Wahl einer Lamelle von möglichst hohem Gewichte reduciren, ausserdem beobachten und durch Correction in Rechnung ziehen lassen.

Die mitgetheilten Versuche habe ich in dem physikalischen Laboratorium in Bonn angestellt. Hr. Prof. Kayser hatte die Freundlichkeit die nothwendigen Mittel zur Verfügung zu stellen. Ich nehme Veranlassung hierfür ergebenst vielen Dank auszusprechen.

Köln, den 30. December 1897.

(Eingegangen 28. Januar 1898.)

5. Ueber die Beziehung zwischen Fluorescenz und Actinoelectricität; von G. C. Schmidt.

Um die mannichfachen bei der Luminescenz auftretenden Erscheinungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen, haben Hr. E. Wiedemann und ich¹⁾ die Hypothese aufgestellt, dass in vielen Fällen die durch die absorbirte Lichtenergie in ihre Ionen gespaltenen Moleculé bei ihrer Wiedervereinigung das Fluorescenz- und Phosphorescenzlicht bedingen.²⁾ Da nun, wie von uns bei den Haloidsalzen der Alkalimetalle mit voller Sicherheit nachgewiesen, das negative Ion ein grösseres Bestehen hat, zu entweichen, als das positive, so scheint ein inniger Zusammenhang zwischen den actinoelectricischen, d. h. der Zerstreuung der negativen Electricität durch das Licht, und solchen Ionisirungen zu bestehen.³⁾ In der folgenden Arbeit möchte ich die Versuche mittheilen, welche ich zur Prüfung der Frage, ob thatsächlich die drei Erscheinungen, Ionisirung, Fluorescenz und Actinoelectricität voneinander abhängig sind, angestellt habe.

Methoden und Apparate.

Es kamen zwei Methoden zur Verwendung, nämlich erstens die von E. Wiedemann und H. Ebert⁴⁾ angegebene und zweitens die von Stoletow⁵⁾, Righi⁶⁾, Elster und Geitel⁷⁾ angewandte. Die erstere heisse der Kürze wegen die dynamische, die zweite die statische. Bei der ersten wurden die zu untersuchenden Präparate, nachdem sie mit einer Zulei-

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**. p. 246. 1895.

2) Vgl. auch J. Trowbridge u. J. E. Burbank, Sill. Journ. **5**. p. 59. 1898.

3) Hierauf haben Hr. E. Wiedemann und ich in der citirten Abhandlung schon hingewiesen.

4) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33**. p. 240. 1888.

5) Stoletow, Compt. rend. **106**. p. 1149. 1888.

6) Righi, Journ. de Phys. **7**. p. 153. 1888.

7) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **38**. p. 507. 1889.

leitung versehen waren, in einen Porzellantiegel *D*, in welchem sie gelinde erhitzt werden konnten, gebracht und mit dem negativen Pol einer Influenzmaschine verbunden. Gegenüber der Substanz befand sich eine kugelförmige Anode *A*. Parallel hierzu war eine Funkenstrecke *F* geschaltet; dieselbe wurde so eingestellt, dass gerade der Funken in *F* und nicht zwischen *A* und *D* überging. Sobald jedoch die zu untersuchende Substanz belichtet wurde, sank das Entladungspotential an dieser Stelle so bedeutend, dass sich die Electricitäten ausschliesslich hier ausglich. Zu gleicher Zeit war die von den obigen Verfassern beobachtete auffallende Aenderung der Höhe und des Characters des Tones wahrnehmbar. Diese Methode hat den grossen Vorzug, dass sie leicht ausführbar und schnell eine Entscheidung liefert, ob ein Körper lichtelectrisch empfindlich ist oder nicht; ihr haftet jedoch der Nachtheil an, dass sie nur in wenig Fällen, wo die Oberflächen nicht leicht zerstäuben, Messungen gestattet. Ich habe daher hauptsächlich die zweite Methode in ihrer von J. Elster und H. Geitel angegebenen Form angewendet. In einem

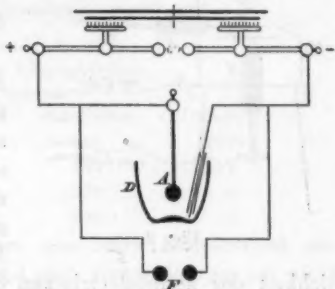


Fig. 1.

an der einen Seite schräg abgeschnittenen kleinen Holzkasten befand sich ein rundes, stark oxydirtes Eisenblech *P*, das vermittelst zweier Siegellackstangen *K* gut isolirt war. Von demselben führte ein Draht zu einem Hankel'schen bez. Hallwachs'schen Electrometer. Gegenüber dem Eisenblech war ein Drahtnetz *N* aus Eisen angebracht, welches mit der Electricitätsquelle vermittelst eines Paraffincommutators in Verbindung stand. Als Electricitätsquelle diente eine Accumulatoren-batterie von 1000 Elementen in der von Zehnder¹⁾ beschriebenen Form. Auf dem Kasten befand sich ein mit einem Quarzfenster versehener Deckel; das Ganze war mit

1) Zehnder, Wied. Ann. 60. p. 47. 1897.

Stanniol bis auf das Quarzfenster umwickelt und stand mit der Erde in leitender Verbindung. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Drahtnetz auf eine bestimmte Spannung geladen wurde, während *P* mit der Erde in leitender Verbindung stand. Hob man die Erdleitung auf, so ging beim Bestrahlen ein Strom von *N* nach *P* über und das Electrometer gab einen Ausschlag. Da das Verfahren von Elster und Geitel ausführlich beschrieben worden ist, so mögen diese kurzen Angaben genügen.

Zur Untersuchung von *flüssigen Lösungen* wurde das Verfahren ein wenig geändert; dieselben befanden sich in einem Quarztrog und standen mit dem Electrometer in leitender Verbindung und wurden von der Seite mit der electrischen Lampe belichtet.

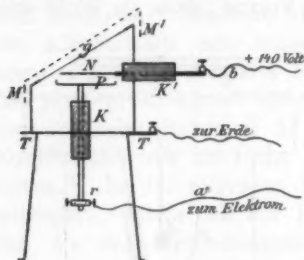


Fig. 2.

Was die Genauigkeit der unten mitgetheilten Messungen anbelangt, so sind alle Messungen, wenigstens soweit es sich um quantitative Bestimmungen handelt, unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt. Die aussergewöhnliche Empfind-

lichkeit des actinoelectrischen Stromes für jede Veränderung des Flammenbogens erschwert jedoch die quantitativen Beobachtungen nicht wenig. Jedes Erzittern, jede Hemmung des Regulators etc. spiegelt sich in der Grösse des electrometrischen Ausschlages wieder. Dazu kommt, dass die Entfernung zwischen Drahtnetz und Substanz nie so genau regulirt werden kann, dass sie stets die gleiche ist, was sich natürlich ebenfalls bei den Ausschlägen des Electrometers geltend macht. Trotzdem zeigen die am Eosin angestellten einzelnen Messungsreihen, die ich aus diesem Grunde ausführlich mittheile, eine genügende Uebereinstimmung.

Untersuchte Substanzen.

Die untersuchten Substanzen waren theils flüssige Lösungen von Anilinfarbstoffen, theils diejenigen festen Lösungen,

welche Hr. E. Wiedemann und ich¹⁾ auf ihre Fluorescenz geprüft haben. Eine Reihe von Präparaten war mir auch von Hrn. Dr. Arnold²⁾ zur Verfügung gestellt worden. In Betreff der Reinigung und Darstellung der Substanzen verweise ich auf die früheren Abhandlungen.

Versuchsergebnisse.

I. Flüssige Lösungen.

In den nachfolgenden Tabellen theile ich meine Messungsergebnisse mit. Die Zahlen bedeuten Ausschläge des Electrometers, dessen Empfindlichkeit 150 Scalentheile = 1 Volt betrug. Spannung der Ladung 560 Volt. Die in der letzten Column mitgetheile Differenz ist ein Maass für die actinoelectriche Empfindlichkeit. Eine Zerstreuung der positiven Electricität habe ich niemals beobachten können; ich theile deswegen die betreffenden Electrometerausschläge nicht mit.

Fuchsin, $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$.

a) Einfluss des Lösungsmittels.

	$\frac{1}{1000}$ normal. belichtet	unbelichtet	Differenz
in Wasser	461	242	219
in Alkohol	257	240	17
in Amylalkohol	231	233	0
in Aceton	235	230	5

Das Fuchsin ist in Wasser also stark lichtelectrisch empfindlich, in Aethyl-, Amylalkohol und Aceton dagegen gar nicht.

b) Einfluss der Verdünnung.

Ausgangslösung Fuchsin, $\frac{1}{1000}$ normal.

	belichtet	unbelichtet	Differenz	berechnet A	berechnet B
$\frac{1}{1000}$ normal	449	230	219	219	219
4fache Verd.	305	233	102	58	109
9 „ „	284	227	57	24	73
25 „ „	260	236	34	9	44
100 „ „	244	233	16	2,2	22

Die Empfindlichkeit nimmt nicht proportional der Concentration ab, wie der Vergleich zwischen den beiden Columnen „Differenz“ und „berechnet A“ zeigt, sondern ungefähr proportional der Quadratwurzel aus der Concentration. Die unter

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 604. 1895; 56. p. 201. 1895.

2) Arnold, Wied. Ann. 61. p. 313. 1897.

dieser Voraussetzung berechneten Werthe, die in der letzten Columnne unter „berechnet B'' “ verzeichnet stehen, stimmen ungefähr mit den beobachteten Werthen überein.

Das Fuchsin ist in wässriger Lösung ein Leiter der Electricität, in Aceton, Aethyl- und Amylalkohol ist die Leitfähigkeit Null. Parallel hiermit geht die actinoelectrische Empfindlichkeit. Da ausserdem der Einfluss der Verdünnung sich so geltend macht, wie es die Dissociationsisotherme verlangt, so liegt die Vermuthung nahe, dass in diesem Fall die Zerstreuung der Electricität an das Vorhandensein von Ionen geknüpft ist.

Methylviolett. Da sich das Methylviolett in seiner Constitution vom Fuchsin nur dadurch unterscheidet, dass sechs Wasserstoffatome durch die Methylgruppe ersetzt sind, so wäre zu erwarten gewesen, dass sich beide Farbstoffe in ihrem licht-electrischen Verhalten völlig analog verhalten würden. Die Messungen zeigen jedoch, dass dies nicht der Fall ist.

Methylviolett, $C_{15}H_{11}(CH_3)_4N_3 \cdot HCl$ (gesättigte Lösungen).

	belichtet	unbelichtet	Differenz
in Wasser	520	280	240
in Alkohol	480	323	157
in Amylalkohol	475	300	175
in Aceton	416	333	83

Zwar nimmt auch beim Methylviolett die *Lichtempfindlichkeit mit der Anzahl der Ionen ab, aber beide Erscheinungen gehen nicht parallel.*

Malachitgrün, $C_6H_5-C(OH) \begin{cases} C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4-N(CH_3)_2 \end{cases} \cdot (COOH)_2$.

Zur Verwendung kam das oxalsaure Salz.

Concentration 0,01 g in 10 g Wasser.

	belichtet	unbelichtet	Differenz
	181	96	85
nach Zusatz von oxals. Ammon	217	120	97
nach Zusatz von $KJ^1)$	160	97	73
Malachitgrün in Alkohol	185	100	85
„ „ Amylalkohol ²⁾ }	174	124	50
(gesättigte Lösung)			
Malachitgrün in Aceton ²⁾ }	253	206	47
(gesättigte Lösung)			

1) Es schied sich etwas Farbstoff in Flocken aus.

2) Das Malachitgrün löste sich sehr schwer auf.

Magdalaroth fluorescirt in Alkohol, Amylalkohol und Aceton sehr stark, nur die ersteren beiden Lösungen waren licht-electrisch empfindlich, die letztere nicht.

Eosin. Die ausgedehntesten Messungen habe ich an Eosin gemacht, da sich dieser Farbstoff wegen seiner bekannten chemischen Constitution und Ionisationsverhältnisse vorzüglich eignet, um einen etwaigen Zusammenhang zwischen Ionisirung, Fluorescenz und Actinoelectricität darzuthun. Das Eosin oder Tetrabromfluorescein, $C_{20}H_8Br_4O_6$, ist eine ziemlich starke zweibasische Säure. Nach den Untersuchungen von Hrn. Buckingham¹⁾ ist in wässerigen Lösungen die Fluorescenz an die Ionen gebunden; alle Einflüsse, welche die Fluorescenz herabdrücken, müssten also, falls diese Erscheinung mit der Actinoelectricität in einem irgendwie leicht erkennbaren Zusammenhang stünden, auch die lichtelectrische Empfindlichkeit vermindern.

a) *Einfluss der Verdünnung*. Wenn man eine concentrirte Lösung von Eosin durch Zusatz von Wasser verdünnt, so nimmt die Zahl der Eosinmoleküle in der Volumeneinheit ab. Da aber mit der Verdünnung die Dissociation zunimmt, so muss, falls das Zerstreuungsvermögen der negativen Electricität nur von den Ionen herrührt, die actinoelectricische Empfindlichkeit nicht so schnell abnehmen wie die Concentration. Die Messungen bestätigen dies.

	Eosin, $\frac{1}{500}$ normal.		
	belichtet	unbelichtet	Differenz
Ursprüngliche Lösung	210	125	55
doppelte Verdünnung	188	150	38
vierfache Verdünnung	167	147	20

Da das Eosin nicht sehr lichtempfindlich ist, so gelang es mir nicht, einigermaassen zuverlässige Werthe bei noch grösseren Verdünnungen zu erhalten.

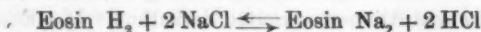
b) *Einfluss von Säuren, Basen und Neutralsalzen*. Wenn man einem theilweise dissociirte Stoffe enthaltenden Systeme einen Ueberschuss eines Dissociationsproductes zugiebt, so muss nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissociation zurückgedrängt werden. Hinzufügen einer Säure vermehrt die vor-

1) Buckingham, Zeitschr. f. physik. Chem. 14. p. 129. 1894.

handene Menge Wasserstoffionen, und folglich geht die Dissociation und damit auch die Fluorescenz zurück.

Basen bilden mit Eosin stark dissociirte Salze; in grossem Ueberschuss drängen die ersteren ebenfalls die Dissociation zurück, besonders wenn sie stark sind.

Wenn dem Eosin ein Neutralsalz zugegeben wird, so geht eine Reaction von der Form



vor sich. Wenn das Salz in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so wird fast die ganze Menge des sauren Wasserstoffs des Eosins durch Metall ersetzt; aber wegen des grossen Ueberschusses wird viel von dem nichtdissociirten Eosinsalz gebildet. Säuren, Basen und Neutralsalze in grossem Ueberschuss drängen also die Ionisirung und Fluorescenz zurück und müssten daher, falls diese beiden Erscheinungen mit der Actinoelectricität im Zusammenhange stünden, die lichtelectrische Empfindlichkeit ebenfalls vermindern.

Die Messungen, welche ich, um dies zu prüfen, angestellt habe, wurden in der Weise ausgeführt, dass zuerst die Lösung des Eosins untersucht und darauf, während Drahtnetz, Lichtbogen etc. genau ihre Lage beibehielten, der Lösung mehrere Stücke des festen Salzes zugefügt wurden.

Einfluss von Neutralsalzen.

Eosin in Wasser, $\frac{1}{500}$ normal.

Ausschlag nach	1	2 Min.	
belichtet	146	216	Differenz 90
"	146	216	
unbelichtet	100	122	
"	100	122	

Nach Zusatz von Jodkalium.

belichtet	138	211	Differenz 85
"	146	207	
unbelichtet	106	119	
"	104	130	

Eosin in Wasser, $\frac{1}{500}$ normal.

belichtet	120	187	Differenz 76
"	117	174	
unbelichtet	70	105	
"	74	105	

Nach Zusatz von Jodnatrium.

Ausschlag nach	1	2 Min.	
belichtet	106	175	Differenz 72
"	106	156	
"	104	184	
unbelichtet	49	85	
"	65	95	
"	66	96	

Eosin in Wasser, $\frac{1}{500}$ normal.

belichtet	163	271	Differenz 94
"	164	266	
unbelichtet	112	175	
"	98	170	

Nach Zusatz von NaCl.

belichtet	172	264	Differenz 91
"	149	259	
unbelichtet	120	168	
"	115	175	

Zusätze von Jodkalium, Jodnatrium, Chlornatrium setzen, wie aus diesen Messungen hervorgeht, die lichtelectrische Empfindlichkeit des Eosins nicht herab, während die Fluoreszenz beinahe vernichtet wurde. Ebenso wenig konnte ein Einfluss von Bromkalium, Bromnatrium, Chlorkalium etc. beobachtet werden. Da die Lösungen dieser Salze selbst nicht lichtelectrisch empfindlich sind, so kann diese Thatsache nicht etwa dadurch erklärt werden, dass die Verminderung der actinoelectrischen Empfindlichkeit des Eosins durch diejenige des Jodkaliums etc. compensirt wird.

Einfluss von Basen.

Eosin in Wasser, $\frac{1}{1500}$ normal.

Ausschlag nach	1	2 Min.	
belichtet	184	244	Differenz 28
"	180	240	
"	183	242	
"	190	256	
unbelichtet	175	224	
"	160	212	

Nach Zusatz von KOH.

belichtet	202	252	Differenz 32
unbelichtet	108	220	

Zusatz von Natriumhydrat drückte ebenfalls die Lichtempfindlichkeit nicht herab.

Einfluss von Säuren.

Eosin, $\frac{1}{500}$ normal.

Ausschlag nach	1	2 Min.	Differenz 90
belichtet	148	216	
unbelichtet	100	122	

Nach Zusatz von HCl.

belichtet	140	218	Differenz 86
unbelichtet	98	122	

	belichtet	unbelichtet	Differenz
Eosin in Alkohol	182	156	26
Eosin in Aceton	170	152	18
Eosin in Amylalkohol	225	170	55

Die hier untersuchten Farbstoffe sind auch im festen Zustand lichtelectricisch empfindlich.

Aus den in den obigen Tabellen mitgetheilten Zahlen folgt, dass *Ionisirung, Fluorescenz und lichtelectricische Empfindlichkeit in keinem leicht erkennbaren Zusammenhange stehen*. Zwar sprechen die mitgetheilten Versuche beim Fuchsin dafür, dass wenigstens bei diesem Farbstoff das Zerstreuungsvermögen der negativen Electricität an das Vorhandensein von Ionen gebunden ist, aber da dies bei dem in seiner Constitution vollkommen analogen Methylviolett nicht der Fall ist, so dürfte der obige Schluss auch für das Fuchsin kaum Geltung haben. Beim Eosin, Malachitgrün etc. ist die lichtelectricische Empfindlichkeit stets dieselbe, gleichgültig ob die Ionisation und Fluorescenz gross oder gering ist. Diese drei Erscheinungen sind daher, soweit sich bis jetzt übersehen lässt, nicht voneinander abhängig.

Gegen diesen Schluss, wenigstens soweit er die Beziehung zwischen Fluorescenz und Lichtelectricität betrifft, scheinen

eine Reihe Beobachtungen der Herren Elster und Geitel¹⁾ zu sprechen; gerade von dieser Hypothese ausgehend ist es ihnen gelungen, zuerst einige lichtelectricisch empfindliche Substanzen, wie Flussspath, Balmain'sche Leuchtfarbe etc. aufzufinden. Da es daher möglich schien, dass im festen Aggregatzustand Fluorescenz und Zerstreuungsvermögen der negativen Electricität Hand in Hand gingen, so habe ich noch eine grosse Anzahl von einheitlichen festen Körpern und festen Lösungen hieraufhin untersucht. Da von Cantor²⁾ u. a. die Actinoelectricität auf chemische Processe zurückgeführt worden ist, so habe ich noch besonders mein Augenmerk auf solche feste Körper gerichtet, die durch Kathoden- oder Lichtstrahlen zersetzt werden.

II. Einheitliche Körper.

In den nachfolgenden Tabellen theile ich meine Messungsergebnisse mit. Wenn die Substanzen leiteten, habe ich sie nach beiden oben beschriebenen Methoden, der statischen und dynamischen, untersucht. Die in der letzten Columnne verzeichneten Differenzen sind in der Weise berechnet worden, dass zuerst der Unterschied zwischen den Electrometerauschlägen mit und ohne Belichtung gebildet wurde; ergab sich ferner bei positiver Ladung der Substanz am Licht eine grössere Zerstreuung als in der Dunkelheit, so wurde diese Differenz noch von der vorigen abgezogen. Die Gesamtdifferenz, welche in der letzten Columnne verzeichnet steht, giebt ein Maass für die lichtelectricische Empfindlichkeit.

Die Substanzen kamen meist in Form von Pastillen³⁾ zur Untersuchung; es wurde dadurch der grosse Vortheil erreicht, dass in der Dunkelheit beinahe nichts von der Substanz connectiv von der Eisenscheibe zu dem Drahtnetz gelangte. Abgelesen wurden die Ausschläge nach drei Minuten, nachdem die Erdleitung aufgehoben war.

1) Elster und Geitel, Wied. Ann. 35. p. 507. 1889; 44. p. 722. 1891.

2) M. Cantor, Sitzungsber. K. Acad. Wiss. Wien 102. p. 1188. 1893.

3) J. Rosenthal, Wied. Ann. 43. p. 700. 1891; C. Fritsch, Wied. Ann. 60. p. 303. 1896.

Tabelle I.)
Körper, welche sich durch Licht zersetzen.

Substanz	Fluoreszenz- farbe unter den Katho- denstrahlen.	dynam. Me- thode	statische Methode				Diff.
			neg. Ladung		pos. Ladung		
			belicht.	nbel.	belicht.	unbel.	
Chlornatrium	weisslich	—	35	30	—	—	0
Bromnatrium	blauweiss	—	21	20	—	—	0
Jodnatrium	weiss	—	24	28	—	—	0
Fluornatrium	röthlich	—	20	22	—	—	0
Quecksilber- chlorid	orange	stark	50	20	10	7	27
Silberchlorid	grün	„	400	33	31	26	362
Silberbromid	blauviolett	„	415	17	26	18	390
Silberjodid	blauviolett	„	377	26	19	17	349
Bleibromid	gelb	„	20	21	10	9	0

Die Ladung betrug 560 Volt. Empfindlichkeit des Electrometers 1 Volt = 150 Scalentheile.

Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass die Haloidsalze des Silbers stark lichtelectrisch empfindlich sind, die Haloidsalze der Alkalimetalle dagegen gar nicht. Ein Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Photoelectricität besteht auch bei diesen Körpern nicht, da sie sämmtlich am Licht kaum oder gar nicht, unter den Kathodenstrahlen dagegen alle fluoresciren. Noch viel deutlicher tritt dies an den in Tab. II (vgl. nächste Seite) aufgeführten Körpern hervor, welche, obwohl sie zum Theil durch keine Mittel zur Fluoreszenz erregt werden, dennoch stark lichtelectrisch empfindlich sind.

Die Beobachtungsdauer betrug drei Minuten, beim Kupfersulfid und Chromsulfid eine Minute.

Nicht lichtelectrisch empfindlich nach der statischen Methode untersucht waren Lithiumsulfat, Calciumchlorid, Calciumsulfat, Barium- und Strontiumchlorid, Barium- und Strontiumsulfat, Cadmiumoxyd, Cadmiumchlorid, Cadmiumjodid, Cadmiumnitrat, Cadmiumcarbonat, Cadmiumsulfat, Quecksilber-

1) Wie von E. Wiedemann und mir nachgewiesen, zersetzen sich auch die Alkalihalogenide am Licht, wenn auch nur in geringem Maasse. Wied. Ann. 64. p. 88. 1898.

sulfat, Eisensulfat, Nickelsulfat, Kupfersulfat etc. Dagegen fand stets eine sehr starke Zerstreuung der negativen Electricität bei Belichtung statt, falls diese Körper die Kathode der Funkenstrecke bildeten.

Tabelle II.

Körper, welche sich unter den Kathoden- oder Lichtstrahlen nicht zersetzen.

Substanz	Fluorescenz	dynam. Me- thode	statische Methode				Diff.
			neg. Ladung		pos. Ladung		
			belicht.	unbel.	belicht.	unbel.	
Kaliumnitrat	—	stark	32	35	46	50	0
Kupfersulfid	—	"	422	23	9	9	399
Kupferjodid	violett	"	110	85	61	50	16
Kupferoxyd	—	"	480	90	60	65	395
Zinkoxyd	glänz. grün	"	116	110	98	95	12
Schwefelzink	schwach weiss	"	90	78	70	56	0
Schwefelzink (Sitot'sche Blende)	prachtvoll grünweiss	"	155	109	89	102	59
Zinksulfat	hellweiss	"	61	46	70	77	22
Schwefelan- timon }	—	"	100	105	67	60	0
Schwefelzinn	—	"	80	84	—	—	0
Schwefelwis- muth }	—	"	400	120	90	91	280
Schwefel- mangan }	—	"	95	95	—	—	0
Schwefel- chrom }	—	"	400	41	36	37	359
Schwefeleisen	—	"	220	120	84	84	100

Mit Ausnahme der Uranverbindungen und Thoriumverbindungen scheinen alle Körper, wenigstens soweit sie das ultraviolette Licht absorbiren, bei höheren Potentialen lichtelectrisch empfindlich zu sein.

Ich habe, abgesehen von den ebenerwähnten zwei Elementen und deren Verbindungen, bisher keinen Körper gefunden, der hiervon eine Ausnahme bildete, trotzdem ich Verbindungen der verschiedenartigsten Elemente, z. B. alle die

in Wiedemann's Annalen¹⁾ aufgeführten einheitlichen festen Körper untersucht habe.

Uransalze. Dieselben sind eingehend von den Herren H. Becquerel²⁾ und Elster und Geitel³⁾ untersucht worden. Alle Salze des Urans und das Metall selbst zerstreuen die negative und positive Electricität gleich gut. Dabei sind sie, wie die Herren Elster und Geitel bewiesen, nicht lichtelectrisch empfindlich. Ich habe die Versuche der letzten beiden Forscher wiederholt mit demselben Ergebniss. Auch nach der dynamischen Methode konnte ich nie einen Einfluss des Lichts beobachten. Ganz analog den Uransalzen verhalten sich die Verbindungen des Thoriums⁴⁾, worauf ich später noch ausführlich zurückkommen werde.

Uran und Thor und ihre Verbindungen sind die einzigen Körper, welche, obwohl sie das ultraviolette Licht stark absorbiren, dennoch lichtelectrisch unempfindlich sind.

III. Feste Lösungen.

Von den vielen festen Lösungen, welche ich untersucht habe, theile ich nur die Resultate an einigen wenigen mit, da an fast allen mit Ausnahme einiger Sulfide und Oxyde, die negative Electricität bei der Belichtung bei niedrigen Potentialen nicht zerstreut wurde.

Nicht lichtelectrisch empfindlich waren Cadmiumsulfat + x Nickelsulfat, Magnesiumsulfat + x Kupfersulfat, Zinksulfat + x Mangansulfat, Magnesiumsulfat + x Nickelsulfat, Baryumcarbonat + x Kupfercarbonat, Calciumcarbonat + x Kupfercarbonat etc. und die Bestandtheile dieser festen Lösungen an und für sich.

Aus der Tab. III (vgl. folgende Seite) lassen sich einige Regelmässigkeiten entnehmen.

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, 56. p. 201 f. 1896.

2) H. Becquerel, Compt. rend. 122. p. 559 u. 790. 1896.

3) Elster und Geitel, Zehnter Jahresber. Ver. Naturwissensch. Braunschweig 1896.

4) Wie das Uran so sendet auch das Thorium besondere Strahlen aus. Eine kurze Notiz über die mit diesen beiden Elementen und deren Verbindungen erhaltenen Resultate ist in den Verhandl. d. Phys. Gesellsch. zu Berlin Nr. 5 1896 erschienen. In allernächster Zeit soll über das lichtelectrische Verhalten der Thorsalze und zahlreicher organischer Substanzen, die mit denselben manche Aehnlichkeit besitzen, ausführlich berichtet werden.

Tabelle III.

Substanz	Fluorescenz	statische Methode				Diff.
		neg. Ladung		pos. Ladung		
		bel.	unbel.	bel.	unbel.	
CaSO ₄	schw. gelbröthl.	73	61	58	52	6
MgSO ₄	roth	96	104	—	—	0
Na ₂ SO ₄	schw. bläulich	82	68	57	51	8
MnSO ₄	—	45	32	39	32	6
CaSO ₄ + x Mn ₂ SO ₄	intensiv grün	95	67	93	74	9
MgSO ₄ + x Mn ₂ SO ₄	„ roth	84	82	87	86	1
Na ₂ SO ₄ + x MnSO ₄	„ gelb	93	101	—	—	0
CaS	weissgelb	67	60	59	58	6
BaS	gelblich weiss	84	86	—	—	0
SrS	weiss	90	90	—	—	0
CaS + x Cu ₂ S	prachtvoll blau	465 ¹⁾	35	27	23	426
BaS + x Cu ₂ S	roth	215	51	62	50	152
SrS + x Cu ₂ S	weissgrün	265	171	68	59	185
ZnS + x Cu ₂ S	blau	363	63	74	62	288
CaS + Chromsulfid	weiss	271 ¹⁾	35	29	29	236
CaS + Eisensulfid	—	130	95	62	68	35
CaS + Silbersulfid	—	143	90	86	80	53
ZnS + Sibersulfid	—	168	144	136	130	18
CaS + Wismuthsulfid ¹⁾	bläulich	120	118	—	—	0
CaS + Caesium	schön weiss	390 ¹⁾	20	30	30	370
SrS + Wismuthsulfid ¹⁾	gelbroth	110	105	—	—	0
BaS + CaS + ZnS	weiss	95	95	96	90	0
Al ₂ O ₃ + CuO	(grün mit rothen u. blauen Stellen	150	57	59	58	92
Al ₂ O ₃ + Spur CuO	roth	210	150	125	120	5 6
Uran in BaCO ₃	gelb	230	221	246	257	0
Uran in CaCO ₃	gelb	235	241	210	206	0
Uran in Al ₂ O ₃	gelb	246	240	230	236	0

1. Die festen Lösungen lichtelectrisch unempfindlicher Körper sind ebenfalls lichtelectrisch unempfindlich. Das Magnesiumsulfat und Mangansulfat sind z. B. lichtelectrisch unempfindlich, und ebenso ist es die feste Lösung $\text{MgSO}_4 + \text{MnSO}_4$.

1) Bei grossem Gehalt an Wismuthsulfid ist der Körper etwas lichtelectrisch empfindlich.

2. *Körper, welche lichtelectrisch empfindlich sind, behalten diese Eigenschaften auch in fester Lösung bei.* Als Beispiele sind in der Tabelle die festen Lösungen von Kupfersulfid und Kupferoxyd angeführt. Im Calciumsulfid, Bariumsulfid, Strontiumsulfid und Zinksulfid wird, wenn sie absolut rein sind, die negative Electricität bei der Belichtung nicht zerstreut; sobald aber nur Spuren von dem stark lichtelectrisch empfindlichen Kupfersulfid in diese Substanzen gebettet wird, werden sie ebenfalls actinoelectricisch empfindlich. Auf die Zerstreung der negativen Electricität am Calciumsulfid, das etwas Wismuthsulfid gelöst enthält, hat dagegen das Licht keinen Einfluss, da beide Bestandtheile an und für sich lichtelectrisch nur wenig empfindlich sind. Die von den Herren Elster und Geitel¹⁾ entdeckte Thatsache, dass die Balmain'sche Leuchtfarbe lichtelectrisch empfindlich ist, rührt daher wahrscheinlich von ihrem Gehalt an Kupfersulfid her.

3. *Die festen Lösungen, welche Uransalze enthalten, sind, ebenso wie die reinen Uranverbindungen, lichtelectrisch unempfindlich; sie zerstreuen aber schon in der Dunkelheit die positive und negative Electricität gleich gut.*

4. *Eine Beziehung zwischen Fluorescenz und Zerstreung der negativen Electricität durch das Licht lässt sich nicht erkennen.* Das prachtvoll luminescirende $\text{SrS} + x\text{Cu}_2\text{S}$ ist z. B. stark lichtelectrisch empfindlich, das ebensoschön fluorescirende Strontiumsulfid $+ x$ Wismuthsulfid dagegen gar nicht.

IV. Durch Kathodenstrahlen veränderte Substanzen.

Während die bisher mitgetheilten Beobachtungen *nicht* zu Gunsten der von den Herren Elster und Geitel, E. Wiedemann und mir aufgestellten Annahme sprechen, dass Fluorescenz und Actinoelectricität parallel gehen, ergiebt sich aus zahlreichen Versuchen, dass *manche derjenigen Substanzen, welche nach der Behandlung mit Kathodenstrahlen eine intensive Thermoluminescenz zeigen, auch lichtelectrisch empfindlich sind.* Doch ist in allen Fällen mit Ausnahme der von den Herren Elster und Geitel²⁾ genau untersuchten Subchloriden der Alkalihaloide

1) Elster und Geitel, Wied. Ann. 38. 507. 1889.

2) Elster und Geitel, Wied. Ann. 62. p. 599. 1897.

die lichtelectrische Empfindlichkeit sehr gering. In der folgenden Tabelle habe ich einige Beispiele zusammengestellt.

Tabelle IV.

Mit Kathodenstrahlen behandelte Substanzen.

Substanz	Thermo- luminescenz	statische Methode				Differenz
		neg. Ladung		pos. Ladung		
		belicht.	unbel.	belicht.	unbel.	
MgSO ₄ + x MnSO ₄ ¹⁾	intensiv roth	169	131	140	130	28
MgSO ₄ + x CuSO ₄	—	210	220	—	—	0
MgSO ₄ + x CoSO ₄	—	220	222	230	226	0
CdSO ₄ + x ZnSO ₄	intensiv gelb	156	143	141	142	13.
CaSO ₄ + x MnSO ₄	intensiv grün	169	131	142	130	26
10g CaSO ₄ + 0,1 MnSO ₄ } + 1 g CaSO ₄	—	170	190	—	—	0
ZnSO ₄ + x MnSO ₄ } + CaSO ₄	intensiv grün	127	102	100	101	25
ZnSO ₄ + x MnSO ₄ } + CaSO ₄	intensiv roth	175	130	126	130	45

Wie aus der Tabelle ²⁾ hervorgeht, sind die intensiv thermoluminescirenden Körper etwas lichtelectrisch empfindlich, die anderen dagegen nicht. Weitere Regelmässigkeiten habe ich nicht auffinden können, da in allen Fällen die Differenzen der Electrometerausschläge in der Dunkelheit und bei Belichtung dieser Körper die Beobachtungsfehler nur um Weniges überschritten. ³⁾

Resultate.

1. Aus den an flüssigen Lösungen angestellten Messungen geht hervor, dass Ionisation und Fluoreszenz nicht in einem

1) Die Beobachtungsdauer betrug wieder drei Minuten.

2) Ausser den in der Tabelle aufgeführten festen Lösungen wurden noch die meisten der von E. Wiedemann und mir (l. c.) dargestellten festen Lösungen untersucht.

3) Ob zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der photo- und thermoluminescirenden Körper die Wied. Ann. 56. p. 246 angestellten Betrachtungen herangezogen werden können, dass bei den ersteren die das Leuchten hervorrufoenden Atome nur wenig aus ihrer gegenseitigen Wirkungsphäre herausgerückt worden sind, während bei dem thermoluminescirenden Körper die Atome sich weit voneinander entfernt haben, müssen spätere Untersuchungen zeigen.

unmittelbaren Zusammenhang mit der lichtelectrischen Empfindlichkeit stehen.

2. Auch bei einheitlichen festen Körpern und festen Lösungen gehen Fluorescenz und actinoelectricische Empfindlichkeit nicht parallel.

3. Mit Ausnahme von Uran und Thorium und deren Verbindungen sind alle Körper, soweit sie das ultraviolette Licht absorbiren, bei hohen Potentialen lichtelectrisch empfindlich.

4. Uran und Thorium und deren Verbindungen zerstreuen die positive Electricität ebenso gut wie die negative.

5. Die festen Lösungen lichtelectrisch empfindlicher Körper sind ebenfalls lichtelectrisch empfindlich.

6. Feste Körper, welche lichtelectrisch empfindlich sind, behalten diese Eigenschaft auch in fester Lösung bei.

7. Die festen Lösungen, welche Uransalze enthalten, sind lichtelectrisch unempfindlich; sie zerstreuen aber schon in der Dunkelheit die positive und negative Electricität gleich gut.

8. An denjenigen Körpern, welche nach der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen beim nachherigen Erwärmen am intensivsten thermoluminesciren, wird die negative Electricität unter dem Einfluss des Lichts am stärksten zerstreut.

Erlangen, Physikal. Institut, 7. Februar 1898.

(Eingegangen 12. Februar 1898.)

**6. Ueber Schmelzpunkterhöhung
durch Druck und den continuirlichen Uebergang
vom festen zum flüssigen Aggregatzustand;
von Adolf Heydweiller.**

1. Ueber den Einfluss des Druckes auf die Schmelztemperatur liegen aus den letzten Jahren Versuche der Herren Damien¹⁾ und Demerliac²⁾ vor; hiernach soll die Schmelztemperatur nicht proportional, sondern stark verzögert mit dem Druck zunehmen bis zu einem Maximum, das bei Naphthalin etwa 20°, bei den übrigen untersuchten Substanzen (Benzol, p-Toluidin, α -Naphtylamin, Diphenylamin, α -Nitronaphtalin) wenige Grade über dem normalen Schmelzpunkt liegen und bei verhältnissmässig geringen Drucken (1200 Atm. bei Naphtalin, 330 Atm. bei Benzol und weniger als 200 Atm. bei den übrigen Substanzen) erreicht sein soll. Nach Damien soll bei weiterer Drucksteigerung der Schmelzpunkt wieder sinken, was Demerliac nicht bestätigt fand.

Diese Ergebnisse sind an sich wenig wahrscheinlich, denn nach der bekannten Beziehung zwischen absoluter Schmelztemperatur T , Schmelzdruck, -Dilatation, und -Wärme, p , Δv und r :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta v}{r}$$

würde für $dT/dp = 0$ auch $\Delta v = 0$ sein müssen, also ein festflüssiger kritischer Zustand erreicht sein; bei einem solchen wäre andererseits aber auch $r = 0$, und aus der Analogie mit dem flüssig-gasförmigen kritischen Zustand wäre zu schliessen, dass dT/dp zwar abnimmt mit steigender Temperatur, aber nicht verschwindet, vielmehr auch beim kritischen Punkt einen durchaus endlichen Werth behält.

Sie sind aber auch im Widerspruch mit früheren Beobachtungen der Herren Amagat³⁾ und Barus⁴⁾, von denen

1) Damien, Compt. rend. 112. p. 785. 1891.

2) Demerliac, Compt. rend. 122. p. 1117. 1896; 124. p. 75. 1897.

3) Amagat, Compt. rend. 105. p. 165. 1887.

4) Barus, Sill. Journ. (3) 42. p. 125. 1891.

der erste noch bei 22° und etwa 700 Atm. ein Erstarren des Benzols, der zweite ein Schmelzen des Naphtalins erst bei 130° und 1500—1600 Atm., also bei weit höheren, als den oben angegebenen maximalen Schmelzpunkten beobachtete. Unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen Schmelztemperatur und Druck würde der Schmelztemperatur 22° des Benzols ein Schmelzdruck von etwa 560 Atm., und der 130° des Naphtalins ein solcher von etwa 1500 Atm. entsprechen; man sieht, dass hiernach die Schmelztemperatur nahe proportional oder nur schwach verzögert mit dem Druck zunimmt, jedenfalls bei weitem nicht in dem Maasse, wie die Herren Damien und Demerliac behaupten.

Zur weiteren Aufklärung dieses Widerspruches habe ich einige Versuche unternommen, deren Princip von R. Bunsen¹⁾ herrührt; sie entsprechen vollkommen dem bekannten Versuch zur Demonstration des Cagniard de la Tour'schen kritischen Zustandes und sind in derselben Weise von Hrn. de Visser²⁾ als Vorlesungsversuche verwendet worden.

Die erstarrte Substanz wird mit sehr wenig Luftraum in eine Glascapillare eingeschlossen und langsam über den normalen Schmelzpunkt erwärmt; die Schmelzdilatation liefert dann den Druck, der das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Substanz bei den höheren Temperaturen erhält.

Die Füllung der Capillare geschieht zweckmässig in folgender Weise:

An das eine geschlossene Ende wird eine Erweiterung angeblasen und hinter dieser eine Verengung ausgezogen; durch Erwärmen und Ansaugen der flüssigen Substanz wird die Erweiterung theilweise mit dieser gefüllt, und dann auch das zweite Ende der Capillaren ausgezogen. Man treibt nun die Flüssigkeit durch die Capillare und lässt vom zweiten Ende aus erstarren, während gleichzeitig durch Anwärmen der Erweiterung die Flüssigkeit aus dieser nachgepresst wird; endlich wird an den beiden Verengungen zugeschmolzen.

Die Capillaren haben 0,2—0,4 mm Lumen und etwa 1 cm Dicke, die meisten sind aus Schott'schem nichtgeköhl-

¹⁾ Bunsen, Pogg. Ann. 81. p. 562. 1850.

²⁾ de Visser, Rec. des Trav. chim. d. Pays-Bas. 12. p. 154. 1893; Wied. Beibl. 18. p. 445. 1894.

tem Glase 16^{III}. Sie wurden sehr langsam und allmählich im Wasser- oder Cumolbade erwärmt bis zum Zerspringen.

Sobald die Temperatur über den Schmelzpunkt steigt, wird ein Theil der Substanz verflüssigt; bei geeigneter Beleuchtung ist der festbleibende Theil an der optischen Inhomogenität leicht zu erkennen und von dem homogenen flüssigen Theil scharf unterschieden; er bleibt constant, wenn die Temperatur constant gehalten wird und nimmt, wenn die Füllung hinreichend dicht ist, nur sehr langsam ab mit steigender Temperatur, verschwindet aber im Nu, sowie durch Springen der Röhre der Druck nachlässt. In offener Capillare schmilzt die ganze Substanz bei geringer Erwärmung über den Schmelzpunkt (um 1° etwa) in weniger als einer Minute.

Das Springen erfolgt bei sehr verschiedenen Temperaturen auch für dieselbe Substanz und Stücke derselben Capillaren. Die höchste beobachtete Temperatur hängt daher mehr oder weniger vom Zufall ab. Manchmal springt die Spitze ab, einmal wurde ein feiner Längssprung über die ganze Röhre beobachtet, meist aber springt dieselbe spiralförmig nahe der Mitte.

In einigen Fällen (bei Stearinsäure) schmolz die ganze Substanz, ehe das Springen erfolgte, bei etwa 24° über dem normalen Schmelzpunkt, das Wiedererstarren begann dann bei einer um 3—4° niedrigeren Temperatur.

Die benutzten Substanzen sind zum grösseren Theile von C. A. F. Kahlbaum, nur Palmitinsäure und o-Nitrophenol von E. Merck. Die Constanz der Gefrierpunkte beim allmählichen Erstarren spricht für ihre Reinheit. Den von Damien und Demerliac untersuchten sind noch einige weitere hinzugefügt. Die folgende Tabelle bringt die Ergebnisse einer grösseren Zahl (im ganzen 35) Beobachtungen.

Die zweite Columnne giebt die normalen, die dritte die höchsten beobachteten Schmelzpunkte, ϑ_n und ϑ_p , die vierte die Schmelzpunkterhöhungen durch Druck, die fünfte endlich die unter Annahme von Proportionalität zwischen Schmelztemperatur und Druck zu berechnenden Schmelzdrucke p , die den Schmelztemperaturen ϑ_p entsprechen, soweit die vielfach unsicheren vorliegenden Bestimmungen von normaler Schmelzdilatation, Schmelzwärme und Schmelztemperatur eine solche

Berechnung gestatten; natürlich kann es sich hierbei nur um rohe Näherung handeln.

Tabelle.

	Schmelztemperatur		$\Delta \vartheta$	Schmelzdruck p (berechnet)
	ϑ_n	ϑ_p		
p-Toluidin	39,9°	62°	22°	1200 Atm.
Menthol	41,3	60	19	1000
o-Nitrophenol	44,0	67	23	—
α -Naphthylamin	48,2	81	33	1900
Diphenylamin	52,6	122,5	70 ¹⁾	3500
α -Nitronaphtalin	55,8	71	15	600
Palmitinsäure	56,1	82,5	26	—
Stearinsäure	67,8	109	41	1700

Es kann hiernach in Verbindung mit den erwähnten Versuchen von Amagat und Barus keinem Zweifel unterliegen, dass die Angaben der Herren Damien und Demerliac unrichtig sind. Worin ihr Irrthum liegt, ist bei der Kürze ihrer Mittheilungen nicht mit Sicherheit zu sagen; wahrscheinlich sind sie durch Unterkühlungen getäuscht worden. Jedenfalls haben sie keine Schmelztemperaturen beobachtet.

2. Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden in erster Linie in der Hoffnung unternommen, den experimentellen Nachweis eines fest-flüssigen kritischen Zustandes liefern zu können; diese Hoffnung hat sich bisher nicht erfüllt; indessen will ich noch einige Versuche mittheilen, die etwas weiter in dieser Richtung geführt haben.

Da das ungekühlte Glas sich als nicht genügend haltbar erwies, ging ich zu gekühlten Capillaren über, welche die Herren Schott u. Gen. in Jena mit grosser Freundlichkeit nach eigenem Verfahren herstellen liessen und mir zur Verfügung stellten.

Das erwähnte Verfahren führte aber auch mit diesen aus Jenenser Glas 59^{III} hergestellten Capillaren nicht weiter; während die ungekühlten Röhren meist in der Mitte geplatzt waren, sprangen diese an den Einsmelzstellen bei etwa den-

1) Dies dürfte die grösste bisher beobachtete Schmelzpunkterhöhung durch Druck sein.

selben Drucken. Ich musste also einen anderen Verschluss ersinnen. Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen bewährte sich folgendes Verfahren. Die Röhren wurden von doppelter Länge (30 cm) genommen und zunächst ähnlich wie früher behandelt: am einen Ende eine Kugel angeblasen, unterhalb derselben, sowie am anderen unteren Ende Verengerungen ohne Ausziehen angebracht, und die Röhre durch Ansaugen mit der Substanz gefüllt; gleich dahinter liess man einige Centimeter hoch eine schwerer schmelzbare Substanz eintreten; ich wählte hierzu die bei etwa 230° schmelzende Mischung aus gleichen Gewichtstheilen Kaliumnitrat und Natriumnitrat.

Man liess die Substanz jetzt von unten auf erstarren, während sie durch Erwärmen der Kugel zusammengepresst wurde. Genügte die so erhaltene Dichte der Füllung noch nicht, so schmolz man von unten auf wieder stückweise langsam nach oben vorschreitend, die zurückbleibende Strecke erstarrte dann wieder unter grossem Druck.

Die so vorbereitete Röhre wurde endlich zur Hälfte in das allmählich erwärmte Bad gebracht. Die schmelzende Substanz war dann nach unten durch den Pfropfen von Kalium-Natriumnitrat, nach oben durch einen solchen von fester Substanz abgeschlossen; die Verengerungen verhinderten das Herauspressen der Propfen durch die hohen Drucke. Die Röhren sprangen jetzt regelmässig wieder in der Mitte in einem mehr oder weniger langen feinen, kaum sichtbaren Längsprung. Auf diese Weise habe ich noch beträchtlich höhere Schmelztemperaturen und Schmelzdrucke, als in den erst beschriebenen Versuchen erreicht.

Bei der Auswahl der Substanzen, die am meisten Aussicht auf Erreichung des erwähnten Zieles zu bieten schienen, waren folgende Erwägungen maassgebend.

Man wird dem hypothetischen fest-flüssigen kritischen Zustande, dessen Existenz die Herren Planck¹⁾ und Poynting²⁾ aus theoretischen Erwägungen, die Herren Amagat³⁾ und

1) Planck, Wied. Ann. 15. p. 446. 1882.

2) Poynting, Phil. Mag. (5) 12. p. 32. 1881.

3) Amagat, Compt. rend. 105. p. 165. 1887.

Barus¹⁾ auf Grund von Versuchen vermuthet haben, um so näher sein:

1. je schneller die Schmelzdilatation,
 2. je schneller die Schmelzwärme mit steigender Schmelztemperatur und Schmelzdruck abnimmt,
 3. je kleiner die flüssige metastabile Phase oder die mögliche Unterkühlung ist, und
 4. je kleiner Schmelzdilatation und Schmelzwärme sind.
- Es gilt also, Substanzen zu finden, die diesen Bedingungen schon beim normalen Schmelzpunkt genügen.

Die Beurtheilung des ersten Umstandes erfordert eigentlich die Kenntniss der Ausdehnungs-, sowie der Compressionscoefficienten im festen und flüssigen Zustande; da aber die letzteren, die nur in wenigen Fällen bestimmt sind, im allgemeinen grösser für den flüssigen, als für den festen Aggregatzustand sind, so wird man annehmen dürfen, dass die Bedingung erfüllt ist, wenn der Ausdehnungscoefficient in der Nähe des Schmelzpunktes grösser für den festen, als für den flüssigen Zustand ist. Das ist z. B. mit Sicherheit bei der Stearinsäure der Fall, die auch der dritten Bedingung genügt.²⁾

Die zweite Bedingung lässt sich mit Hülfe der bekannten Gleichung der Thermodynamik

$$\frac{dr}{dT} = \frac{r}{T} + \frac{r}{\Delta v} \left\{ \frac{\partial v_s}{\partial T} - \frac{\partial v_f}{\partial T} \right\} + c_f - c_s$$

beurtheilen, in der T die absolute Schmelztemperatur, r die Schmelzwärme, Δv die Schmelzänderung, $\partial v_s / \partial T$ und $\partial v_f / \partial T$ die Temperaturänderungen des specifischen Volumens, c_s und c_f die specifischen Wärmen, alle bei constantem Druck für den starren und flüssigen Aggregatzustand bedeuten. Aus

1) Barus, Sill. Journ. (3) 42. p. 125. 1891.

2) Heydweiller, Wied. Ann. 61. p. 527. 1897. Da es möglich, wenn auch bei der Constanz des Gefrierpunktes nicht sehr wahrscheinlich war, dass das in der vorcitirten Arbeit erwähnte, von den übrigen untersuchten Körpern so abweichende Verhalten der Stearinsäure darauf beruhe, dass sie ein Gemisch aus mehreren Isomeren sei, hatte Hr. Ladenburg die Freundlichkeit, sie esterificiren zu lassen; das Ergebniss dieser Untersuchung lässt nach Hrn. Ladenburg's Mittheilung kaum noch einen Zweifel an der Einheitlichkeit der benutzten Stearinsäure bestehen. — Nach Hrn. Ostwald wäre die Ursache des besagten Verhaltens in polymorphen Aenderungen zu suchen.

derselben folgt, dass bei positivem Δv und für $\partial v_s / \partial T > \partial v_l / \partial T$, wie es die erste Bedingung verlangt, $d\tau/dT$ nur negativ sein kann, wenn $c_s > c_l$.

Letzteres ist aber nach den Untersuchungen von Bruner¹⁾ sicher und in erheblichem Betrage der Fall u. a. für α -Crotonsäure, Palmitinsäure und o-Nitrophenol, in geringerem Maasse für α -Naphtylamin, das sich ebenso, wie Menthol, durch geringe Schmelzdilatation und Schmelzwärme auszeichnet. Ich habe daher die vier letztgenannten Stoffe nebst der Stearinsäure weiter untersucht; die von Merck in Darmstadt bezogene Crotonsäure war leider so wenig rein, dass von ihrer Verwendung Abstand genommen werden musste.

Die bei diesen fünf Stoffen nach der zweiten Methode beobachteten grössten Schmelzpunkterhöhungen sind folgende:

o-Nitrophenol	55°	α -Naphtylamin	49°
Palmitinsäure	56	Menthol	34
Stearinsäure	59		

Wenn es also einen dem flüssig-gasförmigen analogen kritischen fest-flüssigen Zustand bei hoher Temperatur und grossem Druck giebt, so liegt die kritische Schmelztemperatur für die untersuchten Substanzen jedenfalls höher, als vorstehend angegeben über der normalen, und der kritische Schmelzdruck wahrscheinlich beträchtlich über 2500 Atm.

Die Capillare mit Stearinsäure, mit welcher die höchste Schmelztemperatur ($126\frac{1}{2}^\circ$) erreicht wurde, sprang in dem Augenblick, in dem die letzte Spur fester Substanz in dem erwärmten Theile schmolz. Aus der bekannten Schmelzdilatation und der Wärmeausdehnung der flüssigen Stearinsäure bei normalem Druck, sowie dem berechneten erhöhten Schmelzdruck (2400 Atm.) lässt sich in roher Annäherung ein Werth des Compressionscoefficienten der flüssigen Stearinsäure bei $126\frac{1}{2}^\circ$ ableiten; derselbe ergiebt sich zu etwa $8 \cdot 10^{-5}$ pro Atm. zwischen 1 und 2400 Atm.

3. Haben die vorbeschriebenen Versuche nicht zu dem erhofften Ziele geführt; so habe ich doch in anderer Richtung eine Erscheinung beobachtet, welche dem Anschein nach

1) Bruner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 27. (1) p. 2102. 1894.

eine grosse Aehnlichkeit mit gewissen Erscheinungen des flüssig-gasförmigen kritischen Zustandes zeigt und auf einen continuirlichen Uebergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand hinweist. Diese Erscheinung wurde nicht bei hoher Temperatur und grossem Druck, sondern bei niederer Temperatur und normalem oder wenig gesteigertem Druck beobachtet.

Das Menthol kann bei Unterkühlung in zwei verschiedenen Formen erstarren, wasserhell oder milchig; wann die eine oder andere Form entsteht, habe ich noch nicht sicher entscheiden können; die Erstarrungstemperatur spielt eine wesentliche Rolle dabei. Bringt man eine Capillare mit geschmolzenem und etwas unterkühltem Menthol in Wasser von 13° , so erstarrt es fast regelmässig milchig; in etwas kälterem Wasser (von 10° etwa) meist wasserhell. Hat die Erstarrung in der einen Form begonnen, so schreitet sie meist auch ebenso fort, mitunter wechselt aber auch die Form, und es kann sogar abwechselnd bald die eine, bald die andere auftreten.

Beide Formen sind mit Erstarrungscontraction verbunden, wie man an den Volumänderungen und an den entstehenden Hohlräumen erkennt, wenn die Erstarrung bei Unterdruck, unter Abschluss der beiden Enden der Capillaren erfolgt; beide sind zweifellos starr, denn jene Hohlräume ändern auch unter beträchtlichem Druck Form und Grösse nicht merklich. Beide Formen besitzen Doppelbrechung, sie hellen das Gesichtsfeld zwischen den gekreuzten Nicols eines Polarisationsapparates auf¹⁾, aber bei der wasserhellen Form ist diese Aufhellung nicht immer gleich, bald stärker, bald schwächer und kann fast ganz verschwinden. Die beiden Formen sind durch scharfe Trennungsflächen geschieden und haben also verschiedene optische Dichte. Die wasserhelle Form ist die weniger stabile, sie geht mit der Zeit von selbst in die milchige über, kann sich aber unter Umständen geraume Zeit halten. Sie zeigt im allgemeinen eine scharfe concave Begrenzungsfläche gegen die Flüssigkeit, die man deutlich erkennt, wenn man

1) Diese Erscheinung ist nur in gekühlten Capillaren deutlich zu erkennen, da in den ungekühlten die eigene Doppelbrechung des Glases stört.

die Capillare quer vor die Flamme eines Argandbrenners hält, sodass die Begrenzung nahe dem Rande der Flamme liegt; aber auch im Polarisationsapparat tritt sie scharf hervor, da sich die helle feste Substanz von der dunklen Flüssigkeit meist gut abhebt.

Nun habe ich oft wiederholt folgende Erscheinung beobachten können. Im oberen und mittleren Theil einer der Capillaren, wie sie im zweiten Theil dieser Arbeit benutzt wurden, war durch Erwärmen das Menthol geschmolzen; nach Abkühlen etwa auf den Schmelzpunkt wurde die Röhre mit dem unteren Theil in Wasser von 10° getaucht und dadurch das geschmolzene Menthol in der wasserhellen Form wieder zum Erstarren gebracht. Die Erstarrungsgrenze schreitet schnell fort, wird, wenn sie an die wärmeren Stellen der Capillare kommt, undeutlicher und verschwindet endlich ganz, es ist keine Spur mehr von ihr zu entdecken, auch nicht im Polarisationsapparat, wo kein scharfbegrenzter, sondern ein continuirlicher Uebergang von hell zu dunkel auftritt. Man hat dann im oberen Theil der Capillare zweifellos Flüssigkeit, wie an der leichten Beweglichkeit in der Erweiterung am oberen Ende deutlich festzustellen, im mittleren Theil ebenso zweifellos wasserhelle feste Substanz und zwischen beiden einen ganz continuirlichen Uebergang, ohne jede scharfe Begrenzung. Tritt derselbe nicht von selbst auf, so kann man ihn durch vorsichtiges gelindes Erwärmen der Capillare an der Grenzfläche leicht erzielen; erwärmt man etwas zu stark, so erhält man an der Uebergangsstelle die milchige feste Form.

Dieser Versuch erinnert lebhaft an einen anderen bekannten¹⁾, der den continuirlichen räumlichen Uebergang von Flüssigkeit zu Dampf zeigt. Eine mit zur Hälfte verflüssigter Kohlensäure gefüllte, geschlossene Glasröhre wird mit dem unteren Theil in klares Eis eingefroren, auf dieses Wasser von $40\text{--}50^{\circ}$ gegossen; es verschwindet dann die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf vollständig und man hat zwischen der flüssigen Kohlensäure im unteren und der gasförmigen im oberen Theil der Röhre eine vollkommene Continuität.

1) Vgl. Nernst, Theor. Chem. p. 59. 1893.

Aber ein wesentlicher Unterschied besteht doch zwischen den beiden vorherbeschriebenen Erscheinungen. Während die letztere einem stabilen Gleichgewicht entspricht, so lange nur die Temperatur an den verschiedenen Stellen zeitlich constant bleibt, ist dies bei der ersteren nicht der Fall; vielmehr gehen sowohl die unterkühlte Flüssigkeit wie die wasserhelle feste Form allmählich von selbst in die milchige feste Form über.

Indessen scheint es der Mühe werth, zu untersuchen, ob bei geänderten Temperatur- und Druckverhältnissen ein stabiles Gleichgewicht ähnlicher Art herzustellen ist.

Breslau, Januar 1898.

(Eingegangen 21. Januar 1898.)

7. *Neue erdmagnetische Intensitätsvariometer; von Adolf Heydweiller.*

1. Zwei gleiche übereinanderliegende Declinationsnadeln mit gemeinsamer Drehungsaxe werden in solchen Abstand gebracht, dass sie sich senkrecht kreuzen, jede mit dem magnetischen Meridian einen Winkel von 45° bildend; dann bewegt sich, wie aus dem bekannten Kraftlinienverlauf gestreckter Magnete folgt, bei Drehungen der Nadeln jeder der vier Pole in einem nahe homogenen Magnetfelde, und einer Aenderung der äusseren Richtkraft, der Horizontalintensität des Erdmagnetismus, entspricht eine proportionale Drehung der Nadeln. Dies ist das Grundprincip der nachstehend beschriebenen Constructionen.

2. *Beschreibung eines einfachen Lokalvariometers für die Horizontalintensität.* Zweirhombische Magnetnadeln aus Wolframstahl von 5,7 cm Länge und etwa 1,4 g Stahlgewicht, die nach Strouhal und Barus behandelt, ein magnetisches Moment von etwa 30 C. G. S. besitzen, schwingen auf Spitzen über dämpfenden Kupferplatten in einem cylindrischen Gehäuse in einem Verticalabstand von etwa 6,4 cm, der durch Heben und Senken der unteren Spitze mittels einer Schraube mit Gegenmutter geändert und gut fixirt werden kann. Die untere Nadel trägt zwei leichte senkrecht zu ihrer Axe nach oben führende Aluminiumzeiger, die an den Enden der oberen Nadel über kleinen an ihr befestigten Gradtheilungen auf versilbertem Glase spielen; es wird die relative Drehung der Nadeln gegeneinander an verschiedenen Orten bestimmt, und zwar jedesmal der Unterschied der Einstellungen an jeder Theilung für die beiden um 90° verschiedenen Gleichgewichtslagen der Nadeln. Die Höhe des ganzen Instrumentes, das auf drei Füßen mit Stellschrauben ruht, beträgt 16 cm, der Durchmesser der Grundfläche 15 cm, sein Gewicht 1,5 kg; es ist also sehr handlich.

Vor dem bekannten Lokalvariometer von F. Kohlrausch¹⁾

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 29. p. 47. 1886.

hat es die Vorzüge einer einfacheren Construction bei nahe gleicher Empfindlichkeit und einer leichteren Orientirung — annähernde Horizontalstellung der Deckplatte genügt; insbesondere bleibt es noch in Fällen verwendbar, wo jenes versagt, wenn nämlich die Orientirung der Aufstellung wechselt, wie auf Schiffen und im Luftballon. Auch Temperatureinflüsse sind wohl sicherer in Rechnung zu setzen, da die Temperatur der Nadeln sich bei ihrer geringen Masse nie wesentlich von der Temperatur eines in das Gehäuse eingesetzten Thermometers unterscheiden wird, und eine Berührung des Apparates während der Beobachtungen nicht erforderlich ist; das Umlegen der Nadeln geschieht durch Nähern eines kleinen Magneten (Taschenmesser oder dgl.).

3. *Theorie des Instrumentes.* Es sei H die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus für die Normalstellung der Nadeln bei senkrechter Kreuzung der Axen; H' ein mit jenem zu vergleichender Werth, bei dem jede der als gleich angenommenen Nadeln um den Winkel ε in absolutem Bogenmaass aus der Normalstellung abgelenkt ist; es sei ferner M das magnetische Moment der Nadeln, λ ihr halber Polabstand, a ihr verticaler Abstand und $c^2 = a^2 + 2\lambda^2$. Dann erfährt in der Normalstellung jede der Nadeln durch den Erdmagnetismus ein Drehungsmoment $H \cdot M/\sqrt{2}$, und durch die andere Nadel ein solches gleich $-M^2/c^3$ und es ist mithin

$$(1) \quad H = \frac{M\sqrt{2}}{c^3}.$$

Für die abgelenkte Stellung sind die beiden Drehungsmomente

$$H' M \sin\left(\frac{\pi}{4} \mp \varepsilon\right) = \frac{H' M}{\sqrt{2}} (\cos \varepsilon \mp \sin \varepsilon)$$

und

$$- \frac{M^2 \cos 2\varepsilon}{2c^3} \left\{ \frac{1}{\left(1 + \frac{2\lambda^2}{c^2} \sin 2\varepsilon\right)^{3/2}} + \frac{1}{\left(1 - \frac{2\lambda^2}{c^2} \sin 2\varepsilon\right)^{3/2}} \right\}$$

wofür man bei der Kleinheit von ε unter Vernachlässigung von ε^4 setzen kann

$$- \frac{M^2 \cos 2\varepsilon}{c^3} \left(1 + 30 \frac{\lambda^4}{c^4} \varepsilon^2\right),$$

sodass man erhält

$$H' = \frac{M \sqrt{2}}{c^3} \frac{\cos^2 \varepsilon - \sin^2 \varepsilon}{\cos \varepsilon \mp \sin \varepsilon} \left(1 + 30 \frac{\lambda^4}{c^4} \varepsilon^2 \right)$$

oder

$$(2) \quad H' = \frac{M \sqrt{2}}{c^3} \left(1 \pm \varepsilon - \varepsilon^2 \left(\frac{1}{2} - 30 \frac{\lambda^4}{c^4} \right) \right).$$

Aus (1) und (2) folgt

$$(3) \quad \frac{H' - H}{H} = \pm \varepsilon - \varepsilon^2 \left(\frac{1}{2} - 30 \frac{\lambda^4}{c^4} \right).$$

Es sei ferner δ der gemessene Einstellungsunterschied beim Umlegen der Nadeln um 90° in Bogengraden, derselbe ist gleich der doppelten relativen Drehung der Nadeln gegeneinander oder gleich dem vierfachen Gradwerth von ε , also

$$\varepsilon = 0,01745 \cdot \frac{\delta}{4} = 0,00436 \cdot \delta$$

und

$$(4) \quad \frac{H' - H}{H} = \pm 0,00436 \delta - 1,9 \cdot 10^{-5} \left(\frac{1}{2} - 30 \frac{\lambda^4}{c^4} \right) \delta^2.$$

Bei meinem Apparat ist

$$\frac{1}{2} - 30 \frac{\lambda^4}{c^4} = \frac{1}{6}$$

und das Correctionsglied in der Klammer liegt noch für $\delta = 10^\circ$ innerhalb der Beobachtungsfehler; natürlich genügt es auf alle Fälle λ gleich $\frac{c}{6}$ der halben Nadellänge zu setzen. Bei etwas schwächeren Magneten würde die Correction überhaupt unmerklich.

Auf genaue Gleichheit der Nadeln kommt wenig an, selbst Ungleichheit bis zu 5 Proc. bedingt noch kaum einen merklichen Fehler; sind nämlich die ungleichen Nadelmomente M_1 und M_2 , so tritt auf der rechten Seite von (4) noch das Correctionsglied

$$\mp 0,0044 \delta \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \right)^2$$

hinzu.

4. Dasselbe Prinzip lässt sich auch bei *feineren Instrumenten mit Spiegelablesung* verwerthen, wie ich mich an einem vorläufigen Modell überzeugt habe. Mit jeder der an Quarzfäden aufgehängenen Nadeln wird ein Spiegel verbunden, die an der oberen unterhalb, an der unteren oberhalb so an-

gebracht sind, dass sie unter rechtem Winkel nahe zusammenstossen; giebt man dem einen eine leichte Verticalneigung, so erhält man von einer senkrecht zur Halbirungslinie des Spiegels winkels liegenden Scala zwei durch doppelte Reflexion an beiden Spiegeln entstandene übereinanderliegende Bilder, deren relative Verschiebung gemessen wird.

5. Endlich lässt sich, wie ich glaube, die entsprechende Einrichtung auch für *erdmagnetische Verticalvariometer* mit Vortheil anwenden und dürfte vor den bisher gebräuchlichen Apparaten, wie dem Erdinductor mit Galvanometer¹⁾, der Inductionswaage von Hrn. C. L. Weber²⁾ und dem Gebirgsmagnetometer von Hrn. O. E. Meyer³⁾ manche Vorzüge namentlich in der einfacheren Aufstellung und Handhabung besitzen, wenn es auf die äusserste Genauigkeit nicht ankommt. Ist doch nur eine annähernde Orientirung der Axe in die Richtung der Declinationsnadel erforderlich, wobei Abweichungen von einigen Graden erlaubt sind.

Die Hauptschwierigkeit liegt dabei in der guten Centrirung des Schwerpunktes der Nadeln, da eine Excentricität sich nicht durch Ummagnetisiren der Nadeln während der Beobachtungen, wie bei Inclinatorien, unschädlich machen lässt. Man kann ihre Grösse aber so ermitteln und in Rechnung setzen oder corrigiren, dass man vor Fertigstellung des Instrumentes zum Gebrauch die Wirkung einer bestimmten Intensitätsänderung (durch eine Stromspule oder einen kleinen Magneten in gegebenem Abstand) vor und nach Ummagnetisiren feststellt.

Ich hoffe auch ein solches Instrument noch praktisch erproben zu können.

6. Zum Schluss gebe ich noch einige Beobachtungsbelege mit dem im zweiten Abschnitt beschriebenen Instrumente.

Allgemein ist dazu folgendes zu bemerken. Es ist durchaus nöthig, immer beide Theilungen abzulesen, da nur so eine Unsymmetrie der Ausschläge, wie sie durch nicht genaue Horizontalstellung oder kleine Versetzungen der Nadeln leicht

1) Vgl. K. Schering, Verhandl. d. Naturf.-Vers. Nürnberg 1893.

2) C. L. Weber, Wied. Ann. 35. p. 810. 1888; 43. p. 654. 1891.

3) O. E. Meyer, Wied. Ann. 40. p. 489. 1890.

vorkommt, unschädlich wird. Man nimmt den Unterschied zwischen den beiden Einstellungen östlich und denen westlich (oder auch den nördlichen und den südlichen) und setzt den Mittelwerth für δ in Formel (4) ein.

Es wurde die Horizontalintensität an verschiedenen Stellen des hiesigen physikalischen Instituts bestimmt; die Vergleichen sind weniger genau als unter normalen Verhältnissen, wegen der starken Störungen der electricischen Strassenbahn, die bis zu 0,6 Proc. der normalen Intensität betragen. Die Beobachtungen wurden abwechselnd an einem, an einem zweiten und wieder an dem ersten Platze angestellt, sowohl mit meinem, wie mit Kohlrausch's Lokalvariometer. Die kleinen Temperaturänderungen waren zu vernachlässigen.

Nachstehend werden die Werthe von δ aus je einem Beobachtungssatz mit jedem Instrument vollständig mitgetheilt.

Variometer H.				Variometer K.			
Platz 1.		Platz 2.		Platz 1.		Platz 2.	
westl.	östl.	westl.	östl.	westl.	östl.	westl.	östl.
— 6,2	— 5,7	+ 9,0	+ 8,0	— 13,0	— 13,0	— 1,9	— 1,9
— 6,2	— 5,8	+ 9,1	+ 8,3	— 12,8	— 12,9	— 1,8	— 1,8
— 6,1	— 5,5	+ 8,9	+ 8,1	— 13,1	— 13,0	— 1,6	— 1,6
— 5,9	— 5,3	+ 8,9	+ 8,1	— 13,3	— 13,1	— 1,5	— 1,4
— 5,7	— 5,4	+ 8,8	+ 7,6	— 12,8	— 12,7	— 1,7	— 1,6
— 5,7	— 5,6	+ 8,8	+ 7,6	— 12,9	— 12,9	— 1,9	— 1,7
— 6,0	— 5,7	+ 8,9	+ 7,9	— 12,9	— 12,9	— 1,8	— 1,6
— 5,8	— 5,6	+ 8,9	+ 7,9	— 13,0	— 12,9	— 1,7	— 1,6
Mittel — 5,95	— 5,57	+ 8,91	+ 7,94	— 12,97	— 12,92	— 1,74	— 1,65
— 5,75		+ 8,42		— 12,94		— 1,69	

Für das erste Variometer ergibt Formel (4) unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes

$$\frac{H_1}{H} = 1 - 0,00436 \cdot 5,75 = 0,9749,$$

$$\frac{H_2}{H} = 1 + 0,00436 \cdot 8,42 = 1,0367,$$

also

$$\frac{H_1}{H_2} = 0,9404.$$

Das vernachlässigte zweite Glied giebt eine Correction + 0,0001, dazu kommt noch eine zweite wegen Verschieden-

heit der Nadelmagnetismen, die, ursprünglich gleich gemacht, in den Händen des Mechanikers einen Unterschied von 7 Proc. angenommen hatten, diese Correction beträgt +0,0007, sodass schliesslich

$$\frac{H_1}{H_2} = 0,9412.$$

Zwei andere Bestimmungen mit demselben Variometer am vorhergehenden Tage ergaben

$$\frac{H_1}{H_2} = 0,9419 \quad \text{und} \quad 0,9424.$$

Die Beobachtungen mit Kohlrausch's Variometer ergeben

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{1 - \operatorname{tg} 29,9^\circ \operatorname{tg} 0,47^\circ}{1 - \operatorname{tg} 29,9^\circ \operatorname{tg} 0,84^\circ} = 0,9427.$$

Hierzu kommt ebenfalls noch eine kleine Correction wegen der Inhomogenität des Richtmagnetfeldes und zwar ist der vorstehende Werth zu multipliciren mit J_1/J_2 , wenn J_1 und J_2 die Richtkraft des Magneten auf die Nadel in der ersten und in der zweiten Stellung ist. Es berechnet sich

$$\frac{J_1}{J_2} = 1 - \frac{15\sqrt{3}}{4} \frac{\lambda^2 \lambda'^2}{(a^2 + \lambda^2 + \lambda'^2)^2} \xi,$$

worin λ und λ' die halben Polabstände von Magnetnadel und Richtmagnet, a ihre senkrechte Entfernung voneinander, und ξ die Ablenkung der Nadel in der zweiten gegen die erste Stellung in absolutem Bogenmaass. Einsetzen der Werthe ergibt

$$\frac{J_1}{J_2} = 0,99924,$$

sodass corrigirt

$$\frac{H_1}{H_2} = 0,9419$$

in guter Uebereinstimmung mit den Angaben des anderen Instrumentes folgt.

An zwei anderen Stellen ergab sich

$$\frac{H_2}{H_4} = 1,0156 \quad \text{und} \quad 1,0157 \quad \text{mit Variometer } H$$

und

$$\frac{H_2}{H_4} = 1,0159 \quad \text{mit Variometer } K.$$

Der Temperaturcoefficient meines Instrumentes wurde zu 0,00052 zwischen 13,6 und 36,2° aufsteigend und zu 0,00055 zwischen 36,2 und 18,9° absteigend, im Mittel zu 0,000535 bestimmt; die höhere Temperatur wurde einfach dadurch erhalten, dass unter das Instrument eine kleine Spiritusflamme gestellt und nach einiger Zeit fortgenommen wurde. Die Temperatur steigt langsam zu einem Maximum, um dann wieder zu sinken; diese Zeit wurde zur Beobachtung benutzt.

Das Instrument ist von Hrn. Mechaniker F. Tiessen hier aus eisenfreien Materialien hergestellt worden.

Breslau, Januar 1898.

(Eingegangen 21. Januar 1898.)

8. *Eine neue Methode, die Inclination und die Horizontalintensität des Erdmagnetismus zu messen; von G. Meyer.*

Aus den Berichten der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br.
Bd. X, Heft 3. Mit einigen Zusätzen.)

Die Messung der Inclination geschieht gewöhnlich mittels des Erdinductors durch Ausführung von zwei Versuchen. Eine Spule wird zuerst bei horizontaler, dann bei verticaler Lage der Axe um 180° hin- und zurückgewendet, sodass in der Anfangs- und Endstellung die Ebene der Windungen im ersten Fall mit einer horizontalen Ebene, im zweiten Fall mit einer zum magnetischen Meridian senkrechten Ebene zusammenfällt. Die Lage der Drehungsaxe wird mit Hülfe einer empfindlichen Libelle festgelegt. Die Stärke der durch die Bewegung der Spule hervorgerufenen Inductionsströme misst man nach einem geeigneten Beobachtungsverfahren — Multiplications- oder Zurückwerfungsmethode — durch das Galvanometer, und der Quotient der in beiden Lagen der Drehungsaxe erhaltenen Stromstärken, welche den Scalenausschlägen proportional sind, liefert die Tangente des Inclinationswinkels. Bringt man die Drehungsaxe in die Inclinationsrichtung, so bleibt bei der Drehung um 180° die Spule stromlos. Diese neutrale Stellung der Drehungsaxe sucht man nach dem Vorgange des Hrn. K. Schering¹⁾ bei neueren Erdinductoren dadurch auf, dass man die Drehungsaxe oberhalb und unterhalb der Inclinationsrichtung kleine Winkel mit dieser bilden lässt, und jedesmal den durch Wendung der Spule um 180° entstandenen Galvanometerausschlag nach der Multiplicationsmethode misst. Aus den Winkeln, welche in beiden Stellungen die Drehungsaxe mit der Horizontalen bildet und den beobachteten Galvanometerausschlägen berechnet man die Inclination. Beide Arten der Verwendung des Erdinductors führen verschiedene

1) K. Schering, Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen p. 345. 1882.

Missstände mit sich. Die Wendung der Spule, welche zu bestimmten Zeiten geschehen muss, wird bei verticaler und horizontaler Lage der Drehungsaxe und der dadurch bedingten Veränderung in der Haltung des Armes nicht in derselben Weise ausgeführt, wodurch merkliche Fehler entstehen können. Für Beobachtungen auf Reisen verlangt das Verfahren den Transport eines Galvanometers und der zur Aufstellung nöthigen Stative. In der folgenden Abhandlung wird eine Construction

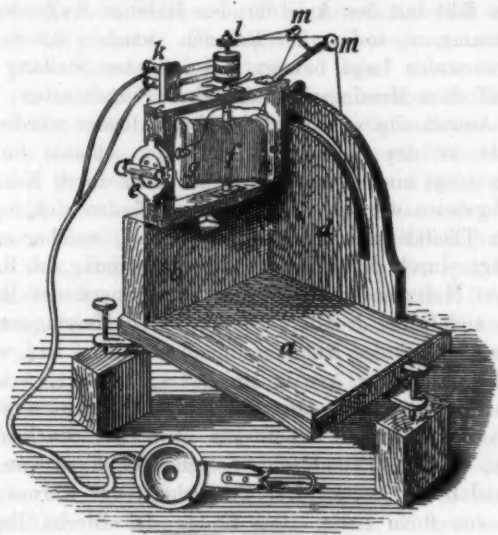


Fig. 1.

des Erdinductors angegeben, welche die neutrale Stellung der Drehungsaxe mittels des Telephons oder des Capillarelektrometers erkennen lässt. Die Spule wird ferner nicht hin- und zurückgewendet, sondern in eine continuirliche Rotation versetzt, deren Geschwindigkeit nicht constant zu sein braucht. Die Beobachtungsmethode wurde an einem functionsfähigen Modell des Instrumentes geprüft¹⁾, welches in Fig. 1 dargestellt ist.

1) Das beschriebene Instrument ist ein Modell, welches mit Rücksicht auf geringe Herstellungskosten gebaut wurde. Sollte ein derartiges

Zwei Bretter *a* (30×24 cm) und *b* (12×24 cm) sind rechtwinkelig gegeneinander befestigt. An seiner oberen Kante trägt *b* einen durch Charniere befestigten Holzrahmen *c*, dessen Innenraum 12 cm hoch und 20 cm breit ist. In eine schmale Seite des Rahmens ist ein starker Messingstift eingesetzt, welcher durch einen kreisförmigen Schlitz eines Brettes *d* hindurchgeht, welches, mit *a* und *b* fest verbunden, eine Seitenwand des Apparates bildet. Der Mittelpunkt des kreisförmigen Schlitzes fällt mit der Axe der den Rahmen tragenden Charniere zusammen, sodass der Rahmen zwischen der verticalen und horizontalen Lage bewegt und in jeder Stellung mittels einer auf dem Messingstift laufenden Flügelmutter, welche auf die Aussenseite von *d* drückt, festgeklemt werden kann. Die nicht an der Seitenwand gleitende schmale Seite des Rahmens trägt einen Theilkreis *e*, auf dem durch Nonien Minuten abgelesen werden. Die Nonien befinden sich an einem mit dem Theilkreise concentrischen Kreise, welcher eine Libelle trägt, durch deren Einstellung die Neigung des Rahmens gegen den Horizont ermittelt wird. Im Innern des Rahmens befindet sich eine drehbare Spule, deren Messingaxe durch den oberen Theil des Rahmens hindurchgeführt ist, während das andere Ende der Axe in einem Lager steckt, welches in dem die Charniere tragenden Stück des Rahmens angebracht ist. Die Spule enthält einen aus etwa 100 Stück dünnen, lackirten, weichen Eisenblechs bestehenden Kern von 10 cm Länge und 6 cm Breite. Der Querschnitt des Kernes ist ein Quadrat von 6 cm Seite. Die Enden der Bleche liegen in zwei Brettern *g* und *h*, welche durch an das mittelste Blech angelöthete Messingschrauben zusammengehalten werden. Der Eisenkern ist senkrecht zu den Blechen durchbohrt und steckt auf einem Messingrohr, welches über die Axe geschoben ist, sodass der Kern sich im Innern des Rahmens befindet. Die Bleche sind bewickelt mit etwa 4000 Umwindungen von 2,5 mm dickem, doppelt übersponnenem Kupferdraht, welcher zwei voneinander getrennte Wickelungen bildet, deren Enden zu vier

Instrument als Präcisionsinstrument ausgeführt werden, so wären verschiedene Veränderungen nöthig, vor allem z. B. eine symmetrische Verstellung des die rotirende Spule enthaltenden Rahmens.

auf den Brettern angebrachten Klemmschrauben geführt sind. Der durch den Rahmen hindurch gehende Theil der Axe ist hohl und enthält zwei doppelt überspinnene Drähte, welche aus je zwei Oeffnungen oberhalb und unterhalb der Rahmenwand ins Freie treten. Die Drähte sind ausserhalb des Rahmens mit zwei von der Axe isolirten Schleifringen verbunden, innerhalb desselben zu den Klemmschrauben geführt, welche die Enden der Spulenwicklung bilden. Auf den Schleifringen gleiten zwei Federn, welche durch Klemmschrauben *k* auf dem Rahmen befestigt sind. Oberhalb der Schleifringe sitzt auf der Axe eine kleine Riemenscheibe. Ueber diese und eine grössere verticale an der mit dem kreisförmigen Schlitz versehenen Seitenwand des Apparates befestigte Scheibe läuft eine Schnur, sodass mit dem Uebersetzungsverhältniss 1:10 die Axe sich in Rotation versetzen lässt. Die Axe der grossen Scheibe fällt zusammen mit der Axe der Charniere, welche den Rahmen tragen, und die Schnur ist über Messingrollen *m*, welche an dem Rahmen befestigt sind, von der grossen auf die kleine Scheibe geleitet, sodass die Schnur der Bewegung des Rahmens kein Hinderniss bereitet. Auf das äusserste Ende der Axe kann eine Platte gesteckt werden, welche senkrecht zur Axe ist und einer justirbaren Libelle als Unterlage dient. Vermittelst der Libelle stellt man die Drehungsaxe vertical und ermittelt nach Einstellung der Libelle am Theilkreis die Ablesung, welche der verticalen Stellung der Axe entspricht. Eine weniger einfache Methode zur Bestimmung die Indexfehlers des Kreises ist die folgende. Zuerst bestimmt man den Horizontpunkt des Verticalkreises eines Theodoliten durch Beobachtung eines Kamins und seines Spiegelbildes im Quecksilberhorizont. Das Fernrohr wird horizontal gestellt und der Punkt eines entfernten Gegenstandes, etwa eines Hauses, bemerkt, dessen Bild auf das Fadenkreuz fällt. Dann stellt man den Erdinductor gegenüber dem Theodoliten auf und klebt an das Ende der Axe mit Wachs eine beidseitig spiegelnde versilberte Glasplatte. Alsdann wird das Spiegelbild des an dem Hause bemerkten Punktes in zwei um 180° voneinander entfernten Stellungen des Spiegels beobachtet und durch Bewegung des Spiegels und Verstellung der Axe erreicht, dass in beiden Lagen des Spiegels der bemerkte Punkt

des Hauses am Fadenkreuz des Theodolitfernrohres erscheint. Ist dieser Zustand erreicht, so liegt die Drehungsaxe in der Spiegelebene, und steht die Drehungsaxe vertical. Eine nach beiden Methoden vorgenommene Bestimmung des Indexfehlers ergab die Werthe $-9'$ und $-10'$. Nach Anbringung dieser Correction geben die Kreisablesungen den Neigungswinkel der Spulenaxe gegen den Horizont.

Um eine Messung der Inclination auszuführen, wird zunächst das Instrument in den magnetischen Meridian gebracht, indem man eine Magnetsnadel über einem Striche auf dem Grundbrett a spielen lässt, welcher die Projection der Axe auf dieses Brett bildet; die auf den Eisenkern gewickelte Spule muss zu dem Versuche entfernt werden. Vermittelt der an a befindlichen Fusschrauben wird die Kante von b , an welche die Charniere angeschraubt sind, nach Aufsetzen einer Libelle horizontal gestellt. Ist das Instrument vollkommen gebaut, so wird bei Bewegung des Rahmens der Endpunkt der Drehungsaxe einen grössten Kreis beschreiben. Die Klemmschrauben an den Schleiffedern werden mit einem Telephon verbunden, mit dem sich der Beobachter so weit vom Instrument zu entfernen hat, dass keine magnetische Einwirkung auf dasselbe erfolgt. Lässt man z. B. bei verticaler Stellung der Axe die Spule rotiren, so machen sich die durch die Horizontalintensität des Erdmagnetismus inducirten Wechselströme im Telephon durch ein knackendes Geräusch merklich, welches noch wahrgenommen wird, wenn das Telephon 2—3 cm vom Ohre entfernt ist. Nähert man die Richtung der Drehungsaxe der Inclinationsrichtung, so nimmt das Geräusch im Telephon ab, um zu verschwinden, wenn diese Richtung erreicht ist. Die Ablesung des Theilkreises giebt dann nach Anbringung des Indexfehlers die Inclination. Bei dem unvollkommenen Modell konnte völliges Schweigen im Telephon nicht erreicht werden, weil die Bewegung in den Charnieren die Axe nicht genau im magnetischen Meridian führte. Mehrere Versuche lieferten das Minimum von Geräusch bei einer Neigung der Axe gegen den Horizont von $62^{\circ}45'$. Eine Veränderung der Neigung um $2'$ rief eine sehr merkliche Veränderung des Tones hervor. An der Stelle, an welcher der Erdinductor gestanden hatte, ergab eine Beobachtung mittels eines Nadelinclinatoriums, dessen

Verticalkreis in halbe Grade getheilt war, für die Inclination ¹⁾ den Werth $62^{\circ} 42'$.

Durch eine geringe Abänderung kann man das Instrument auch geeignet machen, die Horizontalintensität zu messen. Das Brett *b* (Fig. 2) erhielt zu dem Zwecke einen Einschnitt in der Mitte der den Rahmen tragenden Charniere. In den Einschnitt ist eingesetzt eine 4 cm breite Leiste *n* von 31 cm Länge, welche an jedem Ende ein vertical nach oben gerichtetes, 15 cm langes Stück *o* trägt. An diese letzteren sind Leisten *p* angeschraubt, welche die Durchmesser von zwei

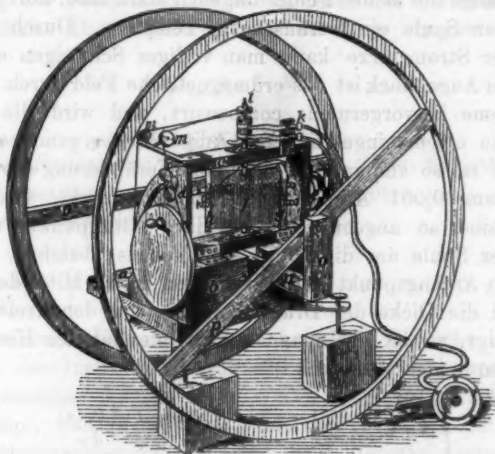


Fig. 2.

gleichen Kreisen von 31 cm Radius bilden, deren Ebenen vertical stehen. Der Beobachter hat vor der Ausführung einer Messung dafür Sorge zu tragen, dass die Axe der Kreise in die Richtung der Declination fällt, was durch Aufsetzen einer Magnetnadel auf *a* und *n* geschieht. Diese aus Holz hergestellten Kreise waren mit je 11 Windungen eines 0,9 mm dicken Kupferdrahtes bewickelt und standen in einem Abstände

1) Die Abweichung des beobachteten Werthes von dem aus Tabellen der erdmagnetischen Elemente entnommenen erklärt sich durch die Wirkung der im Hause verbauten Eisenmassen.

von 31 cm voneinander, sodass bei verticaler Drehungsaxe die Mitte der Spule zwischen den Kreisen von deren Umfängen allseitig gleich weit entfernt war. Die Wickelungen wurden hintereinander geschaltet und durch dieselben ein galvanischer Strom gesandt. Besondere Vorsicht ist darauf zu verwenden, dass die Zuleitungsdrähte des Stromes gut umeinander gewickelt sind; selbst eine kleine Stromschleife macht sich störend bemerkbar. Die Richtung des Stromes wird so gewählt, dass das durch denselben erzeugte Magnetfeld der horizontalen Componente des Erdmagnetismus entgegengesetzt gerichtet ist. Solange die beiden Felder ungleich stark sind, hört man bei rotirender Spule ein Geräusch im Telephon. Durch Regulirung der Stromstärke kann man völliges Schweigen erzielen; in diesem Augenblick ist das erdmagnetische Feld durch das von dem Strome hervorgerufene compensirt, und wird die Stromstärke an einem eingeschalteten Ampèremeter gemessen. Die Methode ist so empfindlich, dass eine Veränderung der Stromstärke um 0,001 Amp. im Telephon bemerkt wird. Die Kreise sind so angeordnet, dass ihre Mittelpunkte von der Mitte der Spule um die Hälfte des Radius abstehen. Wenn man den Anfangspunkt der Coordinaten in die Mitte der Spule legt und die Dicke der Drahtwindungen auf den Kreisen vernachlässigt, so ist das magnetische Potential der Kreise gegeben durch den Ausdruck ¹⁾

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} V = & \frac{4 \pi i \alpha (1 - \mu^2)}{2h} \left[\frac{r^2 P_2(m)}{1.2} \cdot \frac{1}{\varrho} \frac{d P_1(\mu)}{d \mu} \right. \\ & + \frac{1}{3.4} r^4 P_4(m) \frac{1}{\varrho^3} \frac{d P_3(\mu)}{d \mu} \\ & \left. + \frac{1}{5.6} r^6 P_6(m) \frac{1}{\varrho^5} \frac{d P_5(\mu)}{d \mu} \dots \right]_{z-h}^{z+h} \end{aligned} \right.$$

In dieser Gleichung bedeuten i die Stromstärke, α die Zahl der Umwindungen auf jedem Kreise, $2h$ die Breite der Wickelung; z ist der Abstand des betrachteten Punktes von der durch den Anfangspunkt parallel den beiden Kreisen gelegten Ebene, r der Abstand dieses Punktes vom Anfangspunkt, m

1) F. Neumann, Vorlesungen über electriche Ströme, herausgegeben von von der Mühl, p. 194, Leipzig 1864.

der Cosinus des Winkels, welchen r mit der Axe der Kreise bildet, ρ die Entfernung der mittleren Umwindung der Kreiswicklung vom Anfangspunkte, μ der Cosinus des Winkels, den ρ mit der Axe bildet; $P(m)$ und $P(\mu)$ bedeuten Kugelfunctionen. Vermöge der gewählten gleichen Abstände der Kreise vom Anfangspunkte wird $(dP_3(\mu)/d\mu) = 0$, sodass das zweite Glied des Ausdrucks (1) verschwindet. Die Rechnung hat nun ergeben, dass der Einfluss des dritten Gliedes $\frac{1}{10000}$ des ersten Gliedes nicht übersteigt innerhalb des Raumes, in dem sich die rotirende Spule bewegt. Man kann sich daher zur Berechnung des Potentials der Kreisströme auf das erste Glied beschränken. Dieses lässt sich in die Form bringen

$$V = \frac{4\pi i a R^2}{\rho^3} z,$$

wo R den Radius des Kreises bedeutet. Die Feldstärke ist dann als constant anzusehen und der Grösse nach gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{4\pi i a R^2}{\rho^3}.$$

Bei einem nach dieser Methode angestellten Versuche im Erdgeschoss des Institutes betrug die Stromstärke gemessen an einem geachteten Ampèremeter von Hartmann und Braun 0,640 Amp., woraus sich die Feldstärke zu 0,206 berechnet. Eine Uebertragung mittels des Intensitätsvariometers von F. Kohlrausch von diesem Orte nach einem Zimmer, in dem die Horizontalintensität nach der gewöhnlichen Methode mittels eines Magnetometers gemessen war, lieferte den Werth 0,205. Nach diesem Resultate scheint die vorgeschlagene Methode die Horizontalintensität mit derselben Genauigkeit zu liefern, wie das Magnetometer, aber in wesentlich kürzerer Zeit. Eine Discussion, welchen Einfluss etwaige Fehler in der Stellung der Kreise oder Ungenauigkeiten der Aufstellung auf die Messungen ausüben, würde erst Interesse darbieten, wenn ein wirkliches Messinstrument gebaut wäre.

An Stelle des Telephons kann man zur Untersuchung, ob die rotirende Spule stromfrei ist, mit gutem Erfolge ein Ca-

pillarelectrometer anwenden. Da dasselbe durch die Spule beständig kurz geschlossen ist, so erfolgt die Depolarisation so schnell, dass es den auftretenden Schwingungen folgt, wenn deren Frequenz nicht höher ist als in dem vorliegenden Falle. Sobald die Spannung der Wechselströme einen sehr kleinen Betrag erreicht hat, beobachtet man nur noch Formänderungen des Meniscus. Dieses Reagens auf Wechselströme schien empfindlicher zu sein als das Telephon.

Nach dem benutzten Princip lässt sich leicht ein zur Messung der Inclination geeigneter Erdinductor improvisiren, indem man zwei Galvanometerrollen an einer drehbaren Axe, deren Neigung gegen den Horizont messbar geändert werden kann, so befestigt, dass die Spulenaxe senkrecht gegen die Drehungsaxe gerichtet ist. Mit Hülfe einer Compassnadel wird die Drehungsaxe in den Meridian orientirt. Wählt man Rollen, welche viele Umwindungen enthalten, und untersucht mit einem empfindlichen Capillarelectrometer auf Stromfreiheit, so kann man die Inclination bis auf $\frac{1}{10}^\circ$ genau messen.

Die Vortheile der vorgeschlagenen Messungsmethoden gegenüber dem jetzt üblichen scheinen die folgenden zu sein:

Bei der Messung der Inclination kann die Spule in beliebigem Sinne mit beliebiger Geschwindigkeit, deren Constanz nicht gefordert wird, rotiren und es entfällt das ermüdende Wenden der Spule. Da das Aufsuchen der neutralen Lage der Drehungsaxe schnell gelingt, so wird gegen das jetzige Verfahren Zeit gespart.

Die Messung der Horizontalintensität nach Gauss dehnt sich über einen längeren Zeitraum aus und liefert den Mittelwerth der gesuchten Grösse während dieser Zeit. Demgegenüber sind die Beobachtungen nach der vorgeschlagenen Methode in wenigen Minuten erledigt und geben die Horizontalintensität für einen bestimmten Zeitpunkt. Ein Vorzug ist ferner, dass mit einem Instrument nach einmaliger Aufstellung Inclination und Horizontalintensität gemessen werden. Diese Eigenschaft macht Erdinductoren der beschriebenen Art ganz besonders für die Reise geeignet; die Transportfähigkeit ist dadurch erhöht, dass nach Entfernung der Kreise, welche gesondert verpackt werden, das Instrument in sehr compendiöser Form ausgeführt werden kann. Bei Benutzung des Telephons sind

keinerlei empfindliche Theile, wie z. B. ein Galvanometer, dessen Magnet an einem Coconfaden hängt, mitzuführen. Die Ausrüstung mit galvanischen Elementen kann unterbleiben, wenn der Beobachter sich mit einer kleinen Dynamomaschine versieht, welche durch die Hand getrieben den erforderlichen Strom liefert.

Freiburg i. Br., Physik. Inst. d. Univ., Dec. 1897.

(Eingegangen 2. Januar 1898.)

Nachschrift bei der Correctur. Während des Druckes erhielt ich Kenntniss von einer Abhandlung des Hrn. H. Wild ¹⁾ über ein Inductionsinclinatorium, dessen Spule stets in demselben Sinne rotirt. Wenn auch dieser Theil meiner Construction nicht den Anspruch auf Neuheit machen kann, so scheint mir doch das von mir angegebene Verfahren gegenüber dem des Hrn. Wild wesentliche Vortheile zu besitzen.

1) H. Wild, Meteor. Zeitschr. 12. p. 41. 1895.

**9. Bemerkung zu der Abhandlung¹⁾
„Die Diffusionsconstanten einiger Metalle in
Quecksilber“; von G. Meyer.**

Ein. mit W. O. unterzeichnetes Referat des Hrn. Ostwald²⁾ über die im Titel genannte Abhandlung in der Zeitschrift für physikalische Chemie schliesst mit den auf die Diffusionsconstanten bezüglichen Sätzen: „Einfache Beziehungen zu den Atomgewichten haben sich dem Verf. nicht ergeben. (Die Producte der Constanten mit den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten sind 16,7, 16,5 und 19,6. Ref.).“

Bei der Berechnung der Producte ist die in meiner Tabelle aufgeführte, aus einer Arbeit von Roberts-Austen entnommene Diffusionsconstante für Gold unberücksichtigt geblieben. Der für diesen Körper gültige Werth des Productes 10,1 lässt die von Hrn. Ostwald angedeutete Gesetzmässigkeit noch weniger zutreffend erscheinen, als die in dem Referat mitgetheilten Zahlen. Die Constanz des Productes „Diffusionsconstante \times Wurzel aus dem Atomgewicht“ ist ferner unwahrscheinlich, weil diesem Producte die mittlere Weglänge der Metallatome proportional ist, welche bei Eintritt dieser Gesetzmässigkeit für alle Metalle in Quecksilberlösung die nämliche sein müsste.

Will man eine zahlenmässige Beziehung zwischen *allen* bekannten Diffusionsconstanten der Metalle in Quecksilber und anderen Constanten aufstellen, so bieten sich die Producte aus den Diffusionsconstanten und den specifischen Gewichten der diffundirenden Metalle. Für Zn, Cd, Pb, Au haben diese Producte der Reihe nach die Werthe 14,8, 13,6, 15,5, 13,9. Wenn wir hiernach zwischen den Diffusionsconstanten k und den specifischen Gewichten s die Beziehung $ks = \text{const.}$ vor-

1) G. Meyer, Wied. Ann. 61. p. 225. 1897.

2) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 24. p. 536. 1897. Die zwischen „“ stehenden Sätze sind einschliesslich der in Klammern stehenden Worte dem Referat wörtlich entnommen.

aussetzen, so liefert die von Hrn. Nernst gegebene Formel für die Kraft K , welche 1 Grammatom mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec durch das Quecksilber bewegt

$$K = \frac{\text{const.}}{k},$$

zwischen k und s die Beziehung

$$K = \text{const. } s,$$

d. h. K ist dem specifischen Gewichte des diffundirenden Metalles proportional. Indess ist das Beobachtungsmaterial noch zu wenig zahlreich um zu entscheiden, ob eine gesetzmässige oder zufällige Uebereinstimmung vorliegt.

Freiburg i. B., Phys. Inst. d. Univ., 18. Januar 1898.

(Eingegangen 2. Januar 1898.)

10. *Bemerkungen über die absolute Temperatur;
von F. Auerbach.*

In einer Abhandlung über die absolute Temperatur vergleicht Hr. Schreber¹⁾ die vier typischen Temperaturscalen, nämlich die beiden empirischen von Galilei und Dalton und die beiden theoretischen von Lord Kelvin kritisch miteinander und kommt zu dem Schlusse, dass man von diesen Scalen nur die ältere Lord Kelvin'sche, welche gegenwärtig in Vergessenheit gerathen ist, nicht aber die jetzt verbreitete zweite Lord Kelvin'sche als eine absolute Temperaturscala und die nach ihr angegebenen Zahlen als absolute Temperaturen bezeichnen dürfe.

Dieser Auffassung darf trotz der ausführlichen und an sich sehr interessanten Begründung, welche der Verfasser ihr giebt, nicht beigetreten werden, und zwar aus folgenden Gründen, bei deren Entwicklung man sich vollkommen an den Gedankengang des Verfassers anschliessen kann.

Die erste Lord Kelvin'sche Definition lautet: „Die charakteristische Eigenschaft der Scala, welche ich jetzt vorschlage, ist die, dass alle Grade denselben Werth haben, d. h. dass wenn die Wärmeeinheit von einem Körper A mit der Temperatur T dieser Scala übergeht auf einen Körper B mit der Temperatur $T - 1$, sie stets dieselbe mechanische Arbeit liefert, welches auch die Zahl T sei.“ Die Definition ist, wie Hr. Schreber selbst hervorhebt, in der vorliegenden Form heute nicht brauchbar, weil sie noch auf dem Boden der Stofftheorie der Wärme steht. Will man sie auf den Boden der Arbeitstheorie der Wärme verpflanzen, so sieht man sofort ein, dass sie gleichzeitig zwei Verfügungen trifft, welche sich nicht vereinigen lassen. Diese Verfügungen betreffen nämlich:

1. die Grösse der aufgenommenen Wärme bez. der abgegebenen Wärme bez. der geleisteten Arbeit, also eine Quantitätsgrösse;

1) K. Schreber, Wied. Ann. 64. p. 163. 1898.

2. das Verhältniss der abgegebenen Wärme bez. der geleisteten Arbeit zur aufgenommenen Wärme, also eine Verhältnisszahl, und zwar das, was man gewöhnlich den Zerstreuungsgrad bez. den Wirkungsgrad des Processes nennt.

Man muss sich also nun entscheiden, ob man als Fundament für die neue, thermodynamische Temperaturdefinition die Quantitätsgrösse oder die Verhältnissgrösse benutzen will. Hr. Schreiber entscheidet sich für das Letztere und gelangt so zu einer Definition, die man kurz so aussprechen kann:

Die Differenz der Temperaturen zweier Körper soll 1° betragen, unabhängig in welchem Theile der Scala diese Differenz liegt, wenn der Zerstreuungsgrad (also auch der Wirkungsgrad) eines umkehrbaren Processes zwischen ihnen gerade $\frac{1}{2}$ ist. Daraus folgt dann weiter, dass wenn der Zerstreuungsgrad eines Processes $(\frac{1}{2})^n$ ist, die Temperaturdifferenz der beiden für den Process als Kessel und Kühler dienenden Körper n° beträgt.

Das Charakteristische dieser Definition ist, dass sie allgemein nur die Differenz zweier Temperaturen liefert, aber keinen Nullpunkt und folglich auch keine absoluten Zahlenwerthe, die man doch in jedem einzelnen Falle braucht. Um dies zu erreichen, muss man einen Vorgang, der sich an einem bestimmten Stoff abspielt, hinzunehmen, etwa das Schmelzen des Eises, und erhält dann zwischen Θ (Celsius) und dem Schreiber'schen T' die Beziehung:

$$T' = \frac{\log(\Theta + 273) - \log 273}{\log 2}.$$

also z. B. für 0°C. : 0° , für 273°C. : 1° , für 3 mal $273 = 819^{\circ}\text{C.}$: 2° , für 7 mal $273 = 1911^{\circ}\text{C.}$: 3° , andererseits für $-\frac{1}{2}$ mal $273 = -136,5^{\circ}\text{C.}$: -1° etc. Ich will diese Scala der Celsius'schen gegenüber als geometrische Scala (weil sie vom Charakter einer geometrischen Reihe ist) und der Dalton'schen gegenüber (die auch geometrisch ist) als *geometrische absolute Temperaturscala* bezeichnen.

Gerade entgegengesetzt ist der andere Weg, den man einschlagen kann. Man erhält zunächst rein thermodynamisch einen Nullpunkt aus der Erwägung, dass der Zerstreuungsgrad nicht kleiner als Null werden kann, und gelangt dann (wie z. B. Maxwell ganz elementar zeigt) zu der Proportion:

Temperatur des Kühlers zu der des Kessels wie die abgegebene zur aufgenommenen Wärmemenge, d. h. gleich dem Zerstreuungsgrade. Indem man somit den Nullpunkt und das Verhältniss zweier Temperaturen festlegt, kann (oder muss) man zugleich angeben, was für einen Temperaturgrad (also die Temperaturdifferenz) in verschiedenen Scalengegenden constant sein soll: die Arbeitsgrösse. Um freilich die Grösse eines solchen, in allen Scalengegenden gleichen Grades festzulegen, muss man nun eine specielle Wahl treffen. Gewöhnlich trifft man sie, indem man den Schmelzpunkt des Eises mit der Zahl 273 versieht — gerade wie Hr. Schreiber für die geometrische Scala mit der Zahl 0. Man kann aber auch ganz anders vorgehen, indem man zwar auch einen individuellen Stoff, das Wasser, benutzt, *aber ohne dieses in anderer Weise heranzuziehen, als dies schon in einer früheren Phase der Entwicklung des absoluten Maasssystems geschehen war (nämlich bei der Feststellung der Masseneinheit)*, indem man festsetzt: *1° soll diejenige Temperatursteigerung sein, welche 1 g Wasser erfährt, wenn ihm die Arbeitseinheit zugeführt (und, wie man hinzufügen muss, ganz in Wärme umgesetzt) wird.* Da die specifische Wärme von der Temperatur abhängt, ist das Verhältniss eines solchen Grades zum Celsiusgrad in den verschiedenen Scalengegenden etwas verschieden, bei gewöhnlicher Temperatur ist es 1:42 000 000, und die Beziehung zwischen T und Θ wird

$$T = j(\Theta + 273),$$

wo j eben die obige Joule'sche Zahl ist. In der Praxis müsste man dann, weil diese Grade zu klein sind (einen ähnlichen Vorschlag macht Hr. Schreiber für seine zu grossen Grade), das Millionfache einführen und als „absolute Mega-grade“ bezeichnen, deren einer alsdann $\frac{1}{42}$ Celsiusgrad sein würde, eine für feinere Messungen sehr geeignete Einheit. Das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit wird dann gleich 1, gerade wie das der absoluten electrischen etc. Energieeinheit. Ich pflege diese Festlegung des Grades in der Vorlesung seit Jahren zu bringen und vermute, dass dies auch anderwärts geschieht; auch in Veröffentlichungen dürfte der Gedanke sich schon ausgesprochen finden. Ich will diese Scala die *arithmetische absolute Temperaturscala* nennen.

Wir können nun die beiden Scalen miteinander vergleichen. Wie die Beziehung

$$T = \frac{\log T - \log j - \log 273}{\log 2}$$

lehrt, ist die geometrische Temperatur, von constanten oder nur schwach veränderlichen Grössen abgesehen, der Logarithmus der arithmetischen; Hr. Schreiber gesteht also den Logarithmen das Prädicat „absolut“ zu, das er den Zahlen verweigert.

Gehen wir näher auf die beiden Scalen ein, so kommen wir zu dem Ergebnisse, dass die geometrische die absolute Gradgrösse, die arithmetische den Nullpunkt, das Temperaturverhältniss und die relative Gradgrösse allgemein bestimmt, dass dagegen jene zur Erlangung eines Nullpunktes, diese zur Erlangung einer absoluten Gradgrösse, beide also zur Erlangung wirklicher Temperaturzahlen, eine specielle Wahl treffen müssen; hierzu *kann* beide Male der Schmelzpunkt des Eises dienen, bei der arithmetischen Scala *kann* aber auch die Wirkung der Arbeitseinheit auf Wasser oder, wie man sagen kann, die Wärmecapacität des Wassers zu Grunde gelegt werden. Wirklich absolut, wenn man darunter die Unabhängigkeit von der Natur eines Stoffes verstehen will, ist also keine der beiden Scalen und kann es auch gar nicht sein, weil zwischen den Begriffen Temperatur und Wärme, deren letzterer ein Arbeitsbegriff ist, ein Capacitätsfactor steht. Nennt man aber das mechanische Maasssystem, bei welchem doch auch nur das *Verhältniss* zweier Massen allgemein, die Masseneinheit aber nur mit Hülfe des Capacitätsfactors des Wassers für bewegende Kraft festgelegt wird, absolut, so darf man auch die arithmetische Temperaturscala als eine absolute bezeichnen. Schliesslich kann man, in gewissem Sinne mit gleichem Recht, auch der geometrischen Scala dies Prädicat geben, indem man sagt, dass der Eispunkt für sie die analoge Nebenbedeutung (im Interesse eindeutiger Ausdrucksweise) habe, wie die Gradeinheit für die arithmetische.

Die geometrische Scala in der Schreiber'schen oder Dalton'schen Form hat etwas Verführerisches gegenüber der arithmetischen oder Galilei'schen: sie besagt, dass sich für eine

bestimmte Temperaturänderung eine gewisse Eigenschaft (Volumen, Spannung etc.) um den und den Bruchtheil ihres augenblicklichen Werthes ändere, und es wird kaum jemand zu allen Zeiten von dem Gefühl frei gewesen sein, dass eine solche Vorstellung mehr befriedige. Aber begründet ist sie durch nichts, und es muss geradezu als ein Vorzug der arithmetischen Scala bezeichnet werden, dass sie solchen Vorstellungen keinen Einfluss verstattet. Auch Hr. Schreiber scheint (worin er übrigens, wie Mach in seinem Buche zeigt, sehr berühmte Genossen hat) von vorgefassten Anschauungen nicht völlig frei zu sein. Sonst würde er nicht p. 172 sagen: „Die zweite Definition gestattet nun eine solche Erweiterung nicht, da ja die Länge eines Grades in verschiedenen Gegenden der Scala verschieden ist“ (die Länge eines Grades soll erst definiert werden!). Sonst würde wohl auch die Bemerkung p. 168 und 169 eine andere Fassung erhalten haben; die Länge eines Grades zwischen Eis- und Siedepunkt muss doch dieselbe sein, ob man diese Punkte 0 und 100 oder -100 und 0 nennt, und thatsächlich ist auch das maassgebende Product, einmal p, α , das andere Mal p, α' in beiden Fällen dasselbe.

Zum Hauptthema zurückkehrend glaube ich nicht, dass die geometrische Scala der den Namen einer absoluten *mindestens* ebenso gut verdienenden arithmetischen gegenüber grössere Vorzüge als Nachtheile besitzt, und dass jedenfalls, wenn eine Umwälzung auf diesem Gebiete überhaupt möglich ist, der Uebergang zu arithmetischen Megagraden, welche die Wärmeeinheit der Arbeitseinheit (Megaerg) gleich machen, dem Uebergange zu geometrischen Mikrograden vorzuziehen ist.

Jena, 29. Januar 1898.

(Eingegangen 14. Januar 1898.)

11. *Ueber die Bestimmung des Diffusionscoefficienten nach der electrolytischen Methode von H. F. Weber; von Wilhelm Setz.*

I. Einleitung.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Diffusionscoefficienten von den ersten Versuchen Fick's an bis jetzt leiden ziemlich alle an dem Uebelstande, dass eine Versuchsreihe mindestens einen oder mehrere Tage in Anspruch nimmt, einen Zeitraum, in dem es unmöglich ist, die Temperatur einigermaassen constant zu halten, was doch die Grundbedingung einer genauen Bestimmung ist. Ferner konnte man theilweise Bestrahlung, welche Strömungen hervorruft, und Erschütterungen kaum vermeiden.

Diese störenden Momente scheinen nun in vollkommenstem Maasse bei der im Jahre 1879 von H. F. Weber¹⁾ ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung des Diffusionscoefficienten des Zinksulfats beseitigt zu sein.

Ich habe nun versucht, diese Methode einer genauen Prüfung zu unterwerfen und sie womöglich auch auf andere Salze anzuwenden.

Durch eine ungefähr 0,5 mm dicke, horizontale Schicht Zinksulfatlösung, welche oben und unten durch amalgamierte Zinkplatten begrenzt ist, wird von unten nach oben ein galvanischer Strom geschickt, wodurch an der unteren Platte die Lösung concentrirter, an der oberen verdünnter wird. Diese Concentrationsdifferenz bedingt selbst wieder eine electromotorische Kraft, aus deren Abnahme, nachdem der primäre Strom entfernt ist, hinwiederum der Fortgang der Diffusion beobachtet und der Diffusionscoefficient berechnet werden kann.

Bedeutet s den Ausschlag eines in den Stromkreis dieser Concentrationskette eingeschalteten Galvanometers, L den Abstand der beiden Platten, k den Diffusionscoefficienten, t die

1) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 536. 1879.

Zeit von dem Augenblicke an gerechnet, wo der primäre Strom unterbrochen worden, und endlich C eine Constante, so ergibt sich nach Weber

$$s = C e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t}$$

und zur Zeit t'

$$s' = C e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t'},$$

also

$$k = \frac{L^2 \log \text{nat} \frac{s}{s'}}{\pi^2 (t' - t)}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass t mindestens $1\frac{1}{2}$ Stunden beträgt.

Die Diffusion verläuft bei dieser Versuchsanordnung infolge der geringen Dicke L der Schicht so schnell, dass k aus der Beobachtung einer oder weniger Stunden berechnet werden kann. Leider stiess ich bei der Untersuchung dieser äusserst eleganten und scheinbar sehr präzisen Methode auf *grosse Schwierigkeiten*, welche die Anwendbarkeit derselben nur auf ziemlich wenige Fälle beschränken.

II. Beschreibung der Apparate.

Bei Diffusionsbestimmungen ist vor allem darauf zu achten, dass die Temperatur möglichst constant erhalten, jede teilweise Bestrahlung und vor allem jede Erschütterung vermieden werde, da hierdurch der Vorgang der Diffusion beschleunigt wird und die beobachteten Coefficienten zu grosse Werthe erhalten. Diesen Anforderungen glaube ich bei meiner Versuchsanordnung aufs Beste genügt zu haben.

Das Plattenpaar, das mit Ausnahme einer kleinen Abänderung, die ich später erwähnen werde, dieselbe Form wie bei Weber hatte, war von einem zweifachen Luftmantel und einem doppelten Wassermantel vollkommen umgeben.

Folgende Zeichnung (Fig. 1) stellt den von mir angewandten Apparat dar.

Das Innerste von vier Blechgefässen (D) enthielt auf einem kleinen Dreifuss waagrecht ruhend die beiden Platten und war eingeschlossen in die Gefässe C , B und A . Auf B , C und D

wurden luftdicht die Deckel *t*, *c* und *d* aufgeschraubt, an welchen Röhren angebracht waren, die einige Centimeter über den Rand von *A* herausragten. Durch diese werden die Zuleitungsdrähte *z* und *z'*, sowie das Normalthermometer *T* in den innersten Raum geführt. Letzteres war so lang, dass man, ohne es herauszuheben, die Temperatur ablesen konnte. Die einzelnen Kessel standen auf Glassäulchen und waren auch von der Seite durch Glasstäbe, festgehalten.

Der Zwischenraum zwischen *A* und *B* war mit Wasser gefüllt, der zwischen *B* und *C* mit Werg, um jegliche Luftströmung zu verhüten, und endlich der zwischen *C* und *D* wieder mit Wasser.

Ausserdem wurden die Oeffnungen der Rohre *r* und *r'* sorgsam mit Wachs verklebt. Bei einigen Versuchen, welche bei 0° angestellt wurden, befand sich im Zwischenraum *BC* gestossenes Eis, in *DC* auf 0° abgekühlte Kochsalzlösung, während der äusserste Kessel mit Tüchern ausgestopft war.

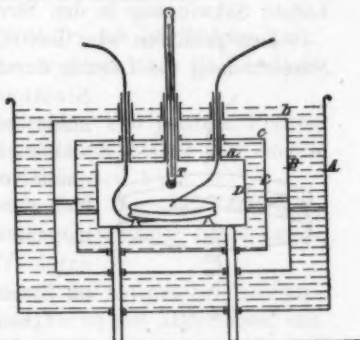


Fig. 1.

Die Isolation war so vorzüglich, dass bei Schwankungen der Zimmertemperatur gegen 2° das innere Thermometer (*T*) seinen Stand nur um Bruchtheile eines Zehntelgrades während eines halben Tages veränderte.

Da ich ausserdem den Apparat vor jedem Versuch mindestens 1 bis 2 Stunden vollständig zusammengestellt stehen liess, so dürften Störungen, hervorgerufen durch Temperaturdifferenzen in dem Diffusionsgefäss, möglichst vollkommen ausgeschlossen sein.

Der ganze Apparat stand auf einer Steinplatte, welche direct auf der Grundmauer des Hauses ruht und daher so ziemlich frei von Erschütterungen ist. Um auch Störungen durch Bewegung der Zuleitungsdrähte *z* und *z'* zu vermeiden, waren diese mehrfach an einen feststehenden Tisch angeschraubt.

Zur Bestimmung der electromotorischen Kraft, der Concentrationskette verwandte ich ein Edelmann'sches Spiegelgalvanometer mit astatischem Nadelpaar und dem Reductionsfactor $9,1 \cdot 10^{-9}$, doch war diese Empfindlichkeit für meine Zwecke zu gross, sodass ich immer noch Widerstand vorschalten musste.

Nur bei den Versuchen 4 und 5 mit Zinksulfat von der Concentration 0,312 und den Versuchen 1 und 2 mit Normalzinksulfatlösung benutzte ich ein gewöhnliches Spiegelgalvanometer vom Reductionsfactor $1,90 \cdot 10^{-6}$.

Es wurde wie bei Weber jedesmal für die Dauer einer halben Schwingung in den Stromkreis eingeschaltet.

Den primären oder Ladungsstrom, welcher jedesmal zwei Stunden lang die Lösung durchströmte, maass ich mit einem

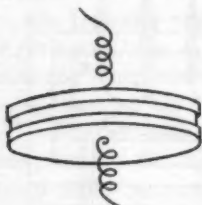


Fig. 2.

Siemens'schen Präcisionsmilliampèremeter oder einem kleinen darnach geachteten Dosenampèremeter. Als Stromquelle verwandte ich ein Daniellelement, kleine Schwankungen in der electromotorischen Kraft desselben suchte ich durch Veränderung des Widerstandes im Stromkreise auszugleichen.

Die grösste Schwierigkeit bot mir die Darstellung von reinen, fehlerfreien Metallplatten. Bei Weber bildete die untere Platte, die Anode, den Boden eines niederen kreisrunden Glastroges, während die obere auf drei gleich hohen Stützen aus Hartgummi ruhte. Da diese Klötzchen die Homogenität des Systems stören und da bei dieser Anordnung des Apparates die Kathode notwendig etwas kleiner sein muss, wodurch die Lösung am Rande mit der Luft in Berührung kommt, so zog ich es vor, *die obere Platte direct auf den an die untere ange kitteten Glasring zu legen*. Dieser hatte die entsprechende Höhe von ungefähr 0,5 cm und war so sorgfältig geschliffen, dass man den mit der Lösung gefüllten Apparat unbesorgt umwenden durfte.

Es konnte so bald die eine, bald die andere Platte als Anode verwandt werden (Fig. 2).

Den Abstand derselben bestimmte ich, indem ich ein Stückchen Glasrohr so zuschliff, dass es, in den Apparat gelegt, die beiden Electroden eben noch berührte.

Die Länge des Röhrchens maass ich mittels eines Mikrometers. Ich erreichte so eine Genauigkeit von etwa 0,003 cm.

Um das Eindringen der Luft möglichst gut zu vermeiden, wurde der Apparat nach dem Füllen mit Lack zugestrichen.

Versuche stellte ich an mit Zink, Cadmium, Silber, Blei, Zinn und Nickel, doch führten nur die mit den beiden ersten Metallen zu brauchbaren Resultaten.

III. Prüfung der Methode an Zinksulfat.

Anfangs arbeitete ich, wie Weber, mit käuflichem Zink, nahm jedoch später absolut reines, wodurch aber die Resultate nicht merklich verändert wurden.

Die kreisrunden, genau abgedrehten und polirten Platten hatten einen Radius von 6,5 cm (5,5 cm betrug der innere Radius des Glasringes) und eine Dicke von 1 cm.

Von Zeit zu Zeit, d. h. nach drei bis vier Versuchen, wurden sie mit reinstem, destillirtem Quecksilber frisch amalgamirt.

Unmittelbar vor dem Füllen mit der entsprechenden Salzlösung wurden sie mit einem reinen Tuche fest abgerieben, mit Salzsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und dann mit der frisch abgekochten luftfreien Lösung gründlich abgespült oder auch in Aether getaucht und unter der Luftpumpe getrocknet.

Wie schon von verschiedenen Forschern nachgewiesen wurde, zeigen zwei gleiche Electroden, zwischen denen sich eine Salzlösung desselben Metalles befindet, stets eine gewisse Potentialdifferenz, welche zwar durch Kurzschluss der beiden Platten verringert wird, nach längerer Zeit aber wieder zum Vorschein kommt.

Während nun nach Weber amalgamirte Zinkplatten von dieser Eigenschaft frei wären, konnte ich trotz Anwendung der oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln dies nicht erreichen.

Bei meinen in grosser Anzahl angestellten Beobachtungen betrug die Potentialdifferenz — wir wollen sie Anfangspolarisation nennen — für Zink mit Zinksulfat, Zinkformiat oder Zinkacetat stets 1—30 Procent der durch die Concentrationsdifferenz hervorgerufenen.

Selbstverständlich wird hierdurch bei der Berechnung der Werth des Diffusionscoefficienten erheblich beeinflusst.

Wollte man nun die Anfangspolarisation direct als Correction in Rechnung ziehen, so wäre dies absolut unrichtig, da durch den primären Strom die Oberflächenbeschaffenheit der beiden Platten und damit auch jenes störende Moment vollständig verändert wird. Ebensowenig ist es gestattet, diejenige Potentialdifferenz, die noch vorhanden ist, nachdem sich die Concentrationen völlig ausgeglichen haben, als Correction in die Berechnung einzuführen; denn man müsste zur Bestimmung derselben entweder warten, bis die Diffusion vollständig vortüber ist, was mindestens einen Tag dauern dürfte — in solch langer Zeit würde sich aber, wie bekannt, die den Oberflächen eigene Potentialdifferenz von selbst erheblich verändern — oder man müsste nach Beendigung des Versuches durch sorgfältiges Schütteln die Concentrationen ausgleichen; hierdurch würden aber die Verhältnisse in der Flüssigkeit und an den Metallflächen so sehr gestört, dass die darnach beobachtete Polarisation absolut nicht maassgebend wäre.

Doch hoffe ich einen anderen Ausweg gefunden zu haben, wie der folgende, mit Zinksulfat angestellte Versuch zeigt. Die Concentration der Lösung war dieselbe wie bei Weber, nämlich 0,312 cm. Der Abstand L der Platten betrug 0,545 cm. Um 8 $\frac{1}{2}$ Uhr Vormittags wurde die luftfreie Flüssigkeit zwischen die sorgsam abgeriebenen Platten eingefüllt und der Apparat waagrecht im Thermostaten aufgestellt. Nachdem zu dem Galvanometerwiderstand von 387 Ohm noch 200 Ohm dazu geschaltet worden, zeigten die beiden Electroden um 8 h 45 m eine Potentialdifferenz von 1,2 Scalentheilen Ausschlag, um 9 h 15 m hatte sich die Richtung derselben gewendet, der Galvanometeraussschlag betrug jetzt — 3,5 Scalentheile und blieb bis 9 h 30 m constant. Von 9 h 30 m bis 11 h 30 m ging hierauf ein galvanischer Strom von 0,089 Ampère durch das System, und zwar, wie schon oben erwähnt, von der unteren Platte zur oberen. Um 2 h 20 m , also 2 Stunden 50 Minuten, nachdem der primäre Strom geöffnet worden, begann die Bestimmung der electromotorischen Kraft der Diffusionszelle.

In der folgenden Tabelle steht unter t die Zeit von dem Augenblick an gerechnet, da der primäre Strom geöffnet

worden, unter s die auf Bogen corrigirten, am Galvanometer abgelesenen Ausschläge, unter T die Temperatur im Thermostaten, unter $\Delta \log$ die Differenzen der Logarithmen zweier Ausschläge im Abstand von einer halben Stunde, und endlich in der letzten Columnne unter k der nach obiger Formel aus $\Delta \log$ berechnete Diffusionscoefficient, wobei der Tag die Zeiteinheit bildet.

t	s	T	t	s	T	$\Delta \log$	k
2 ^h 50 ^m	234,8	18,18°	3 ^h 20 ^m	206	18,18°	0,05683	0,1890
3 ^h	224,7	18,18°	30	197,1	18,18°	0,05691	0,1893
10	215	18,18°	40	188,9	18,18°	0,05621	0,1869
			50	181,1	18,17°	0,05595	0,1861
			4 ^h	173,6	18,17°	0,05514	0,1834
			10	166,5	18,17°	0,05482	0,1823
			20	159,7	18,17°	0,05462	0,1816
			30	153,2	18,17°	0,05429	0,1806

Am nächsten Morgen betrug der Galvanometerausschlag + 11 Scalentheile.

Aus diesem Versuch wie aus fast allen späteren ergibt sich eine continuirliche Abnahme des Diffusionscoefficienten.

Wollen wir aber an der Richtigkeit der Fick'schen Theorie festhalten, so können wir den Grund hierfür nur in einer durch den primären Strom hervorgebrachten störenden Polarisation, welche sich zu der von der Concentrationsdifferenz herrührenden addirt, suchen, mag nun dieselbe auf einer ungleichmässigen Gestaltung der Oberfläche durch das Auflösen bez. Niederschlagen des Metalles oder in einer Occlusion von Gasen beruhen.

Nennen wir nun jene störende Polarisation φ und nehmen wir an, dass der Diffusionscoefficient k während des ganzen Versuches, φ wenigstens während einer Stunde constant sei, so ergibt sich:

$$\frac{s_1 - \varphi}{s_2 - \varphi} = \frac{s'_1 - \varphi}{s'_2 - \varphi}$$

(s_1 und s'_1 , bez. s_2 und s'_2 sind die Galvanometerausschläge im Abstände von $\frac{1}{2}$ Stunde), da

$$\frac{s_1 - \varphi}{s_2 - \varphi} = e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k (t_2 - t_1)}$$

$$\frac{s'_1 - \varphi}{s'_2 - \varphi} = e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k (t'_2 - t'_1)}$$

und

$$t_2 - t_1 = t'_2 - t'_1,$$

also

$$\varphi = \frac{(s_2 s'_1 - s_1 s'_2)}{(s_2 - s_1) - (s'_2 - s'_1)}.$$

Ich berechnete nun φ aus dieser Formel für möglichst viele s , welche in bestimmten Zeitabschnitten am Galvanometer abgelesen wurden; so ergab sich:

$$\left. \begin{array}{l} s_1 = s_2^h 50^m = 324,8 \\ s_2 = s_3^h 20^m = 206 \\ s'_1 = s_3^h 10^m = 215 \\ s'_2 = s_3^h 40^m = 188,9 \end{array} \right\} \varphi_1 = 23,7;$$

$$\left. \begin{array}{l} s_3 = s_3^h = 224,7 \\ s_4 = s_3^h 30^m = 197,1 \\ s'_3 = s_3^h 20^m = 206 \\ s'_4 = s_3^h 50^m = 181,1 \end{array} \right\} \varphi_2 = 33,3$$

etc.

Die einzelnen Werthe von φ schwanken regellos, da bei dieser Berechnung selbstverständlich kleine Beobachtungsfehler schon einen grossen Einfluss haben. Ich nahm daher aus allen das Mittel Φ und zog dies als Correction von den Grössen s ab.

Es ergab sich:

$$\begin{array}{r} \varphi_1 = 23,7 \\ \varphi_2 = 33,3 \\ \varphi_3 = 35,3 \\ \varphi_4 = 35,7 \\ \varphi_5 = 17,9 \\ \varphi_6 = 17,7 \\ \hline \Phi = 27,3 \end{array}$$

Durch Anwendung dieser Correction erhielten die Differenzen der Logarithmen und die Diffusionscoefficienten folgende Werthe:

$\Delta \log$	k
0,06490	0,2158
0,06541	0,2175
0,06502	0,2162
0,06516	0,2167
0,06470	0,2152
0,06480	0,2155
0,06507	0,2164
0,06521	0,2169
Mittel: 0,06508	0,2163

also

$$k = 0,2163 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right)$$

oder auch

$$k' = 25,32 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

Dieses Correctionsverfahren wendete ich bei allen folgenden Versuchen an.

Während nun die Diffusionscoefficienten, die sich aus verschiedenen Versuchen für die gleiche Salzlösung bei derselben Temperatur ergeben, ohne Anwendung der Correctur um 10 bis 20 Proc. voneinander verschieden sind, nähern sie sich durch Berücksichtigung von Φ auf 2 bis 3 Proc.

Einen schlagenden Beweis für die Zulässigkeit dieser Berechnungsweise findet man bei Betrachtung von Taf. I.

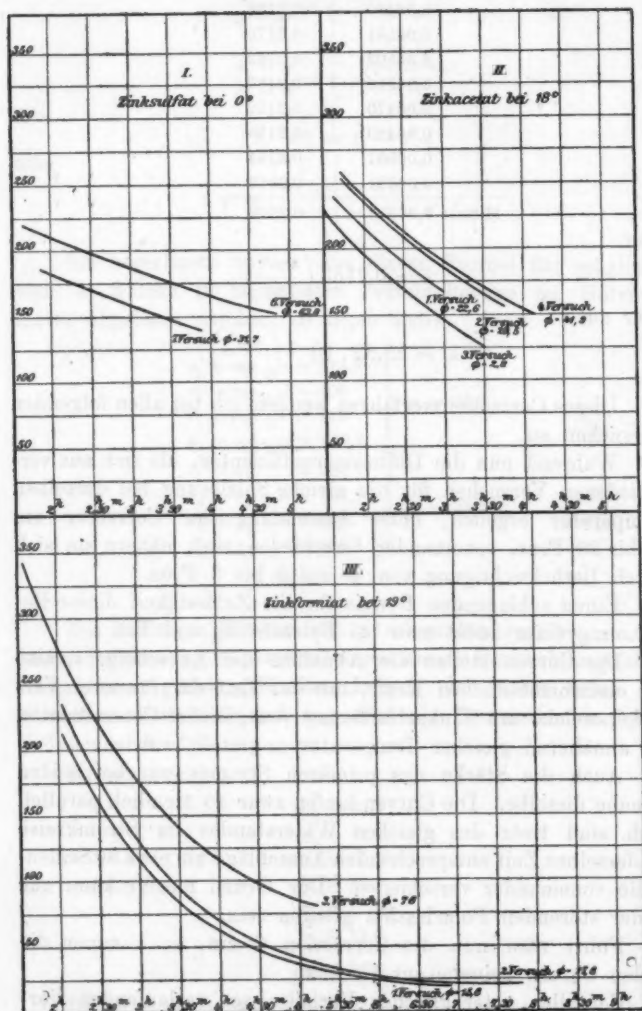
Die Curven stellen die Abnahme der Ausschläge s , also der electromotorischen Kraft, mit der Zeit dar für zwei Versuche, welche mit Zinksulfatlösung von gleicher Concentration bei annähernd gleicher Temperatur angestellt wurden.

Auch die Stärke des primären Stromes war bei beiden beinahe dieselbe. Die Curven laufen zwar so ziemlich parallel, doch sind trotz des gleichen Widerstandes im Stromkreise die derselben Zeit entsprechenden Ausschläge um etwa 30 Scalentheile voneinander verschieden. Der Grund hierfür kann nur in der störenden Polarisation gelegen sein.

Führt man nun die Correction Φ ein, so kommen die beiden Curven beinahe zur Deckung.

Bei allen unter gleichen Verhältnissen verlaufenden Versuchen, wie den auf Taf. II und III verzeichneten, findet man, dass die Curven bei Berücksichtigung von Φ zwar nicht voll-

Tafel I—III.



kommen zusammenfallen, so doch sich auf wenige Scalentheile nähern.

Einen weiteren Beweis liefern die Versuche mit Zinkformiat, welche auf Taf. III dargestellt sind. Infolge des bedeutend grösseren Diffusionscoefficienten kann bei diesem Salz die Diffusion schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit als beinahe vollendet angesehen werden. Die Beobachtungen wurden 7 bis $7\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzt; aus der Zeichnung ergibt sich, dass sich die Ausschläge den berechneten Werthen von Φ , nämlich 15,6 bez. 17,6, asymptotisch nähern, was wohl ein weiterer Beweis für die Nothwendigkeit der Correction Φ ist. Eine Beziehung zwischen der Grösse Φ und der vor Beginn des Versuches oder nach beendeter Diffusion beobachteten Polarisation konnte ich in den übrigen Fällen nicht finden, was nach dem oben Erwähnten leicht verständlich ist. Ebensowenig ist Φ abhängig von der Stärke des primären Stromes.

IV. Resultate.

Die Versuchsanordnung und Berechnungsweise war bei allen folgenden Versuchen ebenso wie beim ersten. Ich will daher nur die Resultate angeben.

A. Zinksalze.

a) Zinksulfate. Concentration 0,312 g/cm³.

2. Versuch. $L = 0,545$ cm, $\Phi = 31,6$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,090 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 30^m—3^h 30^m nach dem Oeffnen des primären Stromes.

$$T = 18,00^{\circ}, k = 0,2091 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 24,20 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

3. Versuch. $L = 0,545$ cm, $\Phi = 56,8$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,090 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 35^m—2^h 45^m und von 4^h 5^m—5^h 25^m.

$$T = 18,02^{\circ}, k = 0,2093 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 24,28 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

4. Versuch. $L = 0,539$ cm, $\Phi = 14,1$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,100 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 30^m—4^h.

$$T = 17,61^{\circ}, k = 0,2012 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 23,29 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

5. Versuch. $L = 0,539$ cm, $\Phi = 0,8$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,11 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 55^m — 3^h 35^m.

$$T = 17,74^{\circ}, k = 0,2044 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 23,66 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

6. Versuch. $L = 0,545$ cm, $\Phi = 63,8$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,091 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 40^m — 4^h 30^m.

$$T = 0^{\circ}, k = 0,1173 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 13,57 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

7. Versuch. $L = 0,545$ cm, $\Phi = 31,7$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,0896 Amp. Dauer der Beobachtung von 2^h 10^m — 3^h 50^m.

$$T = -0,21^{\circ}, k = 0,1187 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 13,73 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

Nimmt man daher aus den bei annähernd gleicher Temperatur mit Zinksulfatlösung von der Concentration 0,312 (g/cm³) angestellten Versuchen das Mittel, so ergibt sich für

$$T = \begin{array}{c} 18,18^{\circ} \\ 18,00 \\ 18,02 \\ 17,61 \\ 17,74 \\ \hline 17,91^{\circ} \end{array} \quad k = \begin{array}{c} 0,2163 \\ 0,2091 \\ 0,2093 \\ 0,2021 \\ 0,2044 \\ \hline 0,2082 \end{array} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \quad \text{oder } k' = \begin{array}{c} 25,32 \\ 24,20 \\ 24,28 \\ 23,29 \\ 23,66 \\ \hline 24,15 \cdot 10^{-7} \end{array} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right)$$

ferner für:

$$T = \begin{array}{c} 0^{\circ} \\ -0,21 \\ \hline -0,10^{\circ} \end{array} \quad k = \begin{array}{c} 0,1187 \\ 0,1187 \\ \hline 0,1162 \end{array} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \quad \text{oder } k' = \begin{array}{c} 13,57 \\ 13,78 \\ \hline 13,65 \cdot 10^{-7} \end{array} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

Hieraus ergibt sich der Temperaturcoefficient

$$\vartheta = 0,0427.$$

b) Zinksulfat-Normallösung.

1. $L = 0,538$ cm, $\Phi = 3,1$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,115 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 40^m — 2^h 55^m.

$$T = 14,75^{\circ}, k = 0,2360 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 27,32 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

2. $L = 0,538$ cm, $\Phi = 4,5$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,115 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 40^m — 3^h 40^m.

$$T = 14,79^{\circ}, k = 0,2350 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 27,20 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

Nimmt man aus diesen beiden Versuchen das Mittel, so ergibt sich für Normal-Zinksulfatlösung für

$$T = \frac{\begin{Bmatrix} 14,75 \\ 14,79 \end{Bmatrix}}{14,77} \quad k = \frac{\begin{Bmatrix} 0,2360 \\ 0,2350 \end{Bmatrix}}{0,2355 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right)} \quad k' = \frac{\begin{Bmatrix} 27,32 \\ 27,20 \end{Bmatrix}}{27,26 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right)}$$

Daraus folgt analog den Beobachtungen von Weber, Schuhmeister u. a. eine Zunahme des Diffusionscoefficienten bei Abnahme der Concentration.

c) Zinkacetat. Doppelnormallösung (d. h. 2 g-Aeq. auf den Liter).

1. $L = 0,545$ cm, $\Phi = 22,6$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,091 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 40^m — 2^h 50^m.

$$T = 17,99^{\circ}, k = 0,2113 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 24,46 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

2. $L = 0,545$ cm, $\Phi = 29,3$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,092 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 55^m — 3^h 35^m.

$$T = 18,03^{\circ}, k = 0,2019 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 23,37 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

3. $L = 0,545$ cm, $\Phi = 2,8$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,093 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 50^m — 3^h 30^m.

$$T = 17,98^{\circ}, k = 0,2136 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 24,72 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

4. $L = 0,545$ cm, $\Phi = 41,9$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,093 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 40^m — 4^h.

$$T = 18,13^{\circ}, k = 0,2105 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 24,37 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

5. $L = 0,550$ cm, $\Phi = 30,4$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,081 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 55^m — 3^h 35^m.

$$T = 18,12^{\circ}, k = 0,2102 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 24,33 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

6. $L = 0,550$ cm, $\Phi = 6,7$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = $0,096$ Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h 40^m - 3^h 10^m$.

$$T = 0,03^\circ, \quad k = 0,1193 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \quad \text{oder} \quad k' = 13,81 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

7. $L = 0,550$ cm, $\Phi = 5,4$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = $0,097$ Amp. Dauer der Beobachtung von $2^h - 4^h 30^m$.

$$T = 0,04^\circ, \quad k = 0,1196 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \quad \text{oder} \quad k' = 13,85 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

Nimmt man daher das Mittel aus den mit Zinkacetat-Doppelnormallösung bei annähernd gleicher Temperatur angestellten Versuchen, so ergibt sich für:

$$T = \begin{array}{l} 17,99^\circ \\ 18,03 \\ 17,98 \\ 18,18 \\ 18,12 \end{array} \quad k = \begin{array}{l} 0,2113 \\ 0,2019 \\ 0,2196 \\ 0,2105 \\ 0,2102 \end{array} \quad \text{oder} \quad k' = \begin{array}{l} 24,46 \cdot 10^{-7} \\ 23,37 \cdot 10^{-7} \\ 24,72 \cdot 10^{-7} \\ 24,37 \cdot 10^{-7} \\ 24,33 \cdot 10^{-7} \end{array}$$

$$18,05^\circ \quad 0,2095 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \quad 24,25 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right)$$

ferner für

$$T = \begin{array}{l} 0,03^\circ \\ 0,04 \end{array} \quad k = \begin{array}{l} 0,1193 \\ 0,1196 \end{array} \quad \text{oder} \quad k' = \begin{array}{l} 13,81 \cdot 10^{-7} \\ 13,85 \cdot 10^{-7} \end{array}$$

$$0,035^\circ \quad 0,11945 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \quad 13,83 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right)$$

Daraus ergibt sich der Temperaturcoefficient:

$$\vartheta = 0,0418.$$

Dieser Werth stimmt so ziemlich mit dem für Zinksulfat überein.

d) Zinkformiat. $\frac{1}{2}$ -Normallösung (d. h. $\frac{1}{2}$ g-Aeq. auf den Liter).

Obwohl der Diffusionsverlauf ziemlich lange Zeit, nämlich 6—7 Stunden beobachtet wurde, so konnte doch nicht die ganze Curve zur Berechnung von k benutzt werden, da bei den späteren Ablesungen die electromotorische Kraft der Concentrationskette infolge des grossen Diffusionscoefficienten von Zinkformiat schon sehr klein war, und daher kleine Schwankungen von Φ die Berechnung von k vollständig unsicher machten.

1. $L = 0,510$ cm, $\Phi = 15,6$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = $0,05$ Amp. Dauer der Beobachtung von $2^h 5^m - 3^h 35^m$.

$$T = 19,01^\circ, \quad k = 0,4739 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \quad \text{oder} \quad k' = 54,85 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

2. $L = 0,510$ cm, $\Phi = 17,6$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = $0,05$ Amp. Dauer der Beobachtung von $2^h 5^m - 3^h 25^m$.

$$T = 19,06^\circ, \quad k = 0,4618 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \quad \text{oder} \quad k' = 53,45 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

3. $L = 0,51$ cm, $\Phi = 76,0$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = $0,04$ Amp. Dauer der Beobachtung von $1^h 35^m - 2^h 35^m$.

$$T = 19,04^\circ, \quad k = 0,4605 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \quad \text{oder} \quad k' = 53,31 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

Als Mittel ergibt sich aus den drei letzten Resultaten:

$$T = \begin{matrix} 19,01^\circ \\ 19,06 \\ 19,04 \end{matrix} \quad k = \begin{matrix} 0,4739 \\ 0,4618 \\ 0,4605 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad k' = \begin{matrix} 54,85 \cdot 10^{-7} \\ 53,45 \cdot 10^{-7} \\ 53,31 \cdot 10^{-7} \end{matrix}$$

$$\frac{19,04^\circ}{0,4654 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right)} \quad 53,87 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right)$$

Weitere Versuche mit Zinknitrat und Zinkchlorid ergaben, dass die Methode auf diese Salze nicht anwendbar sei, da nicht unbedeutende Mengen von Quecksilber beim Durchleiten des primären Stromes durch dieselben aufgelöst werden und auch Gasentwicklung kaum zu vermeiden ist.

B. Cadmiumsulfat-Doppelnormallösung

(d. h. 2 Grammäquivalente oder 1 Grammmolecul auf den Liter).

Die Cadmiumplatten, welche aus reinstem galvanisch reducirtem Metall gegossen und, um mehr Festigkeit zu bekommen, auf 3 mm starkes Kupferblech aufgelöthet waren, hatten einen Radius von 4,5 cm und eine Dicke von 2 mm. (Lichter Radius des Glasringes 3,9 cm.)

Bei Versuch 1 und 2 waren sie polirt, aber unamalgamirt, bei Versuch 3 stark, bei 4 sehr schwach amalgamirt.

1. $L = 0,525$ cm, $\Phi = 42,5$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,029 Amp. Dauer der Beobachtung von 1^h 30^m — 3^h 10^m.

$$T = 18,97^\circ, k = 0,2398 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 27,76 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

2. $L = 0,525$ cm, $\Phi = 0$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,030 Amp. Dauer der Beobachtung von 2^h 35^m — 3^h 25^m.

$$T = 19,16^\circ, k = 0,2492 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 28,85 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

3. $L = 0,525$ cm, $\Phi = 70,3$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,031 Amp. Dauer der Beobachtung von 4^h 30^m — 6^h 30^m.

$$T = 19,10^\circ, k = 0,2484 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 28,75 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

4. $L = 0,550$ cm, $\Phi = 109,7$ Scalentheile. Stärke des primären Stromes = 0,030 Amp. Dauer der Beobachtung von 2^h 30^m — 4^h 40^m.

$$T = 18,92^\circ, k = 0,2452 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right) \text{ oder } k' = 28,39 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

Als mittlerer Werth ergibt sich also für den Diffusionscoefficienten von 2-Normal-Cadmiumsulfatlösung.

18,97°	0,2398	27,76 · 10 ⁻⁷
19,16°	0,2492	28,85 · 10 ⁻⁷
19,11°	0,2484	28,75 · 10 ⁻⁷
18,92°	0,2452	28,39 · 10 ⁻⁷
für $T = 19,04^\circ$	$k = 0,2456$	$k' = 28,44 \cdot 10^{-7}$

C. Versuche mit Blei, Silber und Zinn.

1. Blei mit Bleiacetat-Doppelnormallösung.

Die Versuche mit diesem Metalle ergaben Resultate, welche um den 10fachen Betrag voneinander verschieden und daher absolut unbrauchbar sind.

Die Platten waren aus reinstem Blei angefertigt, welches mir von der Accumulatorenfabrik in Hagen aufs freundlichste überlassen wurde, wofür ich hiemit meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Es gelang mir zwar, indem ich den gefüllten Apparat ungefähr einen halben Tag kurz geschlossen stehen liess, die Anfangspolarisation sehr zu vermindern. Wenn gleich-

wohl die Versuche unbrauchbar sind, so ist dies nach den Beobachtungen Salomon's¹⁾ begreiflich, der bei der Untersuchung von Concentrationsketten aus Bleilösungen zwischen Bleielectroden ebenfalls keine Resultate erzielte.

Auch hatte die Anode nach dem Oeffnen des Apparates eine schwarzbraune Farbe, was auf die Bildung von Oxyden durch den primären Strom schliessen lässt.

2. Silber mit Silbernitrat-0,5-Normallösung.

Auf folgende Weise gelang es mir, sehr reine, gleichmässige Silberelectroden herzustellen.

Zwei kreisrunde Platten aus sogenannten reinstem, 2 mm dickem Silberblech mit einem Radius von 6,5 cm wurden sehr sorgfältig polirt und nach mehrfachem Waschen mit Alkohol und Aether einen Tag lang gleichzeitig in ein und demselben Cyansilberbad mit sehr geringer Stromdichte versilbert, bis sie vollständig fleckenlos weiss erschienen. Nachdem sie herausgenommen und abermals mit Wasser, Alkohol und Aether abgespült worden, wurde die zu untersuchende Silbernitratlösung sofort eingefüllt. Wenn trotz aller Sorgfalt die Versuche keine brauchbaren Resultate lieferten, so ist dies leicht zu erklären; denn mag auch die Anfangspolarisation einen sehr kleinen Werth haben, so verschwindet doch die Homogenität der beiden Platten beim Durchleiten des primären Stromes vollständig, da sich bekanntlich aus Silbernitratlösung das Metall in feinen Kryställchen ausscheidet. Eine krystallinische und eine nahezu amorphe Fläche zeigen aber, in eine gleichmässige Lösung getaucht, selbstverständlich eine nicht unbedeutende Potentialdifferenz. Ausserdem ist diese, wie ich beobachtete, äusserst variabel (sie verändert sich oft in einer Stunde um 50 Procent), sodass eine Berechnung von Φ nach der oben angegebenen Methode ausgeschlossen ist. —

Wie vorausszusehen war, scheiterten meine Versuche mit Nickel und Nickelsulfat daran, dass es wohl unmöglich ist, einigermaassen polarisationsfreie Platten aus diesem Metalle darzustellen, die mit Zinn und Zinnchlorid angestellten dagegen an der nicht zu vermeidenden Gasentwicklung beim Durchleiten des primären Stromes.

1) Salomon, Ztschr. f. physik. Chem. 24. (1) p. 55. 1897.

Schlusskritik der Weber'schen Methode.

Aus meinen Versuchen ergibt sich, dass man bei Anwendung der Weber'schen Methode trotz ihrer grossen Vorzüge mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen hat. Leider ist sie daher nur auf ziemlich wenige Fälle beschränkt.

Durch die oben besprochene Correction hoffe ich aber trotzdem brauchbare Werthe gefunden zu haben.

Leider sind, soweit mir bekannt, die Diffusionscoefficienten von Zinkacetat, Zinkformiat und Cadmiumsulfat noch nicht bestimmt worden; die von mir für Zinksulfat gefundenen Werthe sind etwas kleiner als die meisten früher beobachteten. Während ich für die Concentration $c = 0,312 \text{ (g/cm}^3\text{)}$, bei der Temperatur $T = 17,91^\circ$ $k = 0,2082$ fand, ist nach Weber bei $T = 18,4$ für die gleiche Concentration $k = 0,2404 \text{ (cm}^2\text{/Tag)}$, nach Schuhmeister¹⁾ für $T = 18,5$

$$c = 0,17229, \quad k = 0,2445,$$

$$c = 0,40352, \quad k = 0,248,$$

$$c = 0,48622, \quad k = 0,235,$$

nach Long²⁾ bei $T = 15^\circ$ für eine $\frac{1}{2}$ -Normallösung $k = 0,269$.

Da bekanntlich alle mechanischen Störungen die Diffusion beschleunigen, so ist der Grund für die verhältnissmässig kleinen Werthe meiner Resultate in der ausserordentlichen Constanz der Temperatur und vollständigen Freiheit von Erschütterungen, die ich durch meine Versuchsanordnung erreichte, zu suchen.

Nach meinen Beobachtungen vermag schon ein äusserst leichter Stoss den ganzen Vorgang zu verändern.

Auch habe ich anfangs bei mehreren Versuchen, bei denen ich auf die Constanz der Temperatur weniger geachtet und kleine Erschütterungen weniger vermieden habe, etwas grössere Werthe gefunden.

Geringe Verunreinigungen der Lösung haben keinen merklichen Einfluss auf das Resultat. So zeigte ein Versuch mit ungereinigtem käuflichen Zinksulfat denselben Verlauf wie die mit reiner Substanz.

1) Schuhmeister, Wiener Ber. 2. (79) p. 603. 1879.

2) Long, Wied. Ann. 9. p. 618. 1880.

Ist von den zwei Zinkelectroden die eine etwas stärker amalgamirt als die andere und wird eine homogene Lösung dazwischen gefüllt, so zeigt sich, wie auch Des Coudres¹⁾ gründlicher nachweist, ein Strom, der von der schwach amalgamirten zur stärker amalgamirten geht. Wird nun, wie es bei obigen Versuchen der Fall war, von der unteren Platte zur oberen ein galvanischer Strom durch die Lösung geleitet, so transportirt dieser Zink von der Anode zur Kathode; diese wird dadurch auf der Oberfläche an Zink reicher, während jene daran ärmer wird. Da hierdurch ein Unterschied in der Concentration der beiden die Lösung berührenden Amalgamflächen und deshalb ein Strom von der oberen Platte zur unteren entsteht, so könnte daraus vielleicht die störende Polarisation Ψ theilweise erklärt werden.

Obige Versuche führte ich im physikalischen Institute der Universität zu München aus und gestatte mir daher zum Schluss auch an dieser Stelle den Herren Professoren E. v. Lommel und L. Graetz, sowie Hrn. Dr. Fomm für ihre aufs lebenswürdigste ertheilten werthvollen Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.

München, Physik. Institut der Universität.

1) Des Coudres, Wied. Ann. 52. p. 191. 1894.

(Eingegangen 26. Januar 1898.)

12. Ueber die latente Verdampfungswärme (*L* oder) *ldw*; von J. A. Groshans.

Mit Hülfe der Zahl 81,78¹⁾ lässt sich sehr bequem die genaue Grösse des Dampfolumens (*DV*) von *Ag* einer Substanz bei 0,76 m Druck und beim Siedepunkt (*Tsd*) ausdrücken, es ist nämlich

$$DV = 81,78 \, Tsd \text{ ccm.}$$

In dieser Formel ist *A* (das Moleculargewicht) implicite enthalten, weshalb wir die Formel auch

$$\frac{DV 1g \times A}{Tsd} = 81,78$$

schreiben können.

Wir werden nun dieser Formel, welche das Dampfolumen von *Ag* giebt, eine andere Formel (von Trouton herrührend) gegenüber stellen; letztere hat bekanntlich zwei verschiedene Constanten, nämlich 21,139 und 25,89, und zwar ist

$$21,139 \sqrt{1,5} = 25,89.$$

Indessen haben wir hier zu unserem Zweck nur mit der kleineren der beiden Constanten zu thun (statt des gebräuchlichen Symbols *L* werden wir das Symbol *ldw 1g* (latente Dampfwärme) anwenden.

Wir haben also die beiden Formeln:

$$\begin{array}{cc} \text{1° Dampfolumen} & \text{2° für } ldw \\ \frac{DV 1g \times A}{Tsd} = 81,78 & \text{und} \quad \frac{ldw 1g \times A}{Tsd} = 21,139. \end{array}$$

Die genaue Formgleichheit der beiden Formeln fällt sogleich auf.

Wenn man die eine Formel durch die andere dividirt, so verschwinden *A* und *Tsd* und man bekommt schliesslich

$$\frac{DV 1g}{ldw 1g} = \frac{81,78}{21,139} = 3,8687 \text{ ccm.}$$

1) J. A. Groshans, Wied. Ann. 61. p. 780. 1897.

Wir sind nunmehr zu einem wichtigen Resultat gekommen, welches bisher unseres Wissens unbekannt (jedoch nicht ungeahnt) war. In Worte umgesetzt lautet es:

„Eine (kleine) Calorie, welche zur Verdampfung irgend eines chemischen Körpers verbraucht wird, entwickelt dabei stets die *gleiche* Anzahl Cubikcentimeter Dampf, bei 0,76 und bei der Siedetemperatur gemessen; die Anzahl Cubikcentimeter ist genau = 3,8687 ccm.“

Da diese Zahl häufiger angewendet werden wird, werden wir sie bisweilen zu 3.86.. abkürzen. Fürs erste werden wir zeigen, wie man mittels dieser Zahl die *ldw* aller Körper leicht finden kann, und dann, dass diese Zahl uns Aufschluss über den Zusammenhang der beiden Trouton'schen Constanten giebt.

Wir wissen mit Bestimmtheit, dass alle chemischen Körper durch diese beiden Trouton'schen Constanten 21,139 und 25,89 in zwei Gruppen getheilt werden, welche theilweise ganz verschiedene Eigenschaften haben; der Einfluss dieser Constanten äussert sich, wie wir andeuten werden, auf die Densität *dsd* der Flüssigkeiten, auf die Constante *xsd* und somit auf das Verdampfungsvolumen von 1 g; auch ist die Formel für correspondirende Siedetemperaturen¹⁾ vielleicht schärfer auf Körper mit 25,89, als auf Körper mit 21,139 anwendbar.

Wir gehen dazu über, die obengenannte *A*-Formel

$$\frac{D V 1 g \times A}{81,78} = T s d$$

in eine *B*-Formel umzusetzen; wenn man nämlich in die *A*-Formel den Werth von

$$T s d = A / B 27,8 \sqrt{x s d}$$

substituirt, erhält man die *B*-Formel

$$D V 1 g \times B = 2273,6 \sqrt{x s d} \text{ ccm. } ^2)$$

Wir werden hier eine kleine Tabelle einschalten, welche die Volumina von *Bg* für *xsd* = 1, 2, 3, 4, 5 angiebt:

1) J. A. Groshans, Wied. Ann. 60. p. 169. 1897.

2) Die *A*-Formel giebt das Dampfvolumen für *A g* und die *B*-Formel für *B g*; die absoluten Zahlen für die Dampfvolumina der beiden Formeln verhalten sich also wie die Zahlen *A* und *B* eines Körpers.

$$2273,6 \sqrt{1} = 2273,6 \text{ ccm.}$$

$$2273,6 \sqrt{2} = 3215,3$$

$$2273,6 \sqrt{3} = 3938,0$$

$$2273,6 \sqrt{4} = 4547,2$$

$$2273,6 \sqrt{5} = 5083,9$$

Wir haben früher¹⁾ eine Tabelle mitgeteilt von 20 Körpern, welche alle $1B/A = 62,2$ (übereinstimmend mit $x s d = 5$) haben, und von welchen also Bg immer 5083,9 ccm Dampf beim Siedepunkt liefern.

Wir haben nun für eine kleinere Anzahl dieser 20 Körper die ldw berechnet, vorausgesetzt, dass die ausgewählten Substanzen (wie höchst wahrscheinlich) alle die Constante 21,139 besitzen. Jeder Körper hat für 1 g das Dampfvolumen $5083,9/B$ ccm und dieser Bruch durch 3,86 dividirt, giebt ldw ; wir haben die beobachteten ldw beigelegt, wo dieselben bekannt sind.

Tabelle 1.

Namen	Formel	B	ldw		
			berechnet	beobachtet	
Aether	$C_4H_{10}O$	15	87,6	88,4	Wirtz Ramsay
Toluol	C_7H_8	15	87,6	86,8	
Allyläthyläther	$C_5H_{10}O$	16	82,1		R. Schiff
Allyläther	$C_5H_{10}O$	17	77,3		
Propionsäureäthyl	$C_5H_{10}O_2$	17	77,3	77,1	
Propionsäureallyl	$C_5H_{10}O_2$	18	73,0		
Benzoëskuremethyl	$C_8H_8O_2$	18	73,0	Vgl. unten	
Salicylmonomethyl	$C_8H_8O_2$	19	69,2		
Oxalsäureäthyl	$C_4H_{10}O_4$	20	65,7		

Wie man sieht, sind die latenten Wärmen den Zahlen B , B umgekehrt proportional; für jeden Körper ist $ldw \times B = 1314$ (constante Zahl); Körper mit gleichem B (und gleichem $x s d$) haben auch gleiche ldw .

Auf die latenten Wärmen von $C_5H_8O_2$ und $C_8H_8O_2$ kommen wir später zurück. (Vgl. unten.)

1) J. A. Groshans, Wied. Ann. 61. p. 144. 1897.

Wir lassen hier noch eine zweite Tabelle von 6 Estern der Fettsäuren folgen; diese besitzen bekanntlich die Constante 21,139; die beobachteten ldw sind alle von R. Schiff, die ldw sind vom Verfasser berechnet nach (seiner) Formel

$$ldw = \frac{587,69}{B} \sqrt{x s d}.$$

Diese Formel ist eine Uebersetzung der Trouton'schen *A*-Formel in eine *B*-Formel und giebt solche Werthe, welche mit den mittels der Trouton'schen Formel berechneten identisch sind, was unten gezeigt werden soll.

Tabelle 2.

Ester der Fettsäuren.

Formel	<i>B</i>	<i>x s d</i>	<i>ldw</i>		Formel	<i>B</i>	<i>x s d</i>	<i>ldw</i>	
			ber.	beob. Schiff				ber.	beob. Schiff
$C_4H_9O_2$	11	3	92,1	92,1	$C_6H_{13}O_2$	20	6	71,5	72,9
$C_6H_{13}O_2$	14	4	83,8	83,8	$C_7H_{15}O_2$	23	7	66,3	67,6
$C_8H_{17}O_2$	17	5	77,1	77,1	$C_8H_{17}O_2$	26	8	63,0	63,9

Wenn man das $x s d$ irgend einer Fettsäure mit dem $x s d$ des ihr isomeren Esters vergleicht, sieht man, dass das $x s d$ der Säure zwei oder drei Einheiten höher ist als das $x s d$ des isomeren Esters.

Die Gleichung (vgl. oben): 1 (kl) Cal. — 3,8687 ccm kann auch aufgefasst werden als:

$$1 \text{ ccm Dampf} = \frac{1}{3,8687} \text{ Cal.} = 0,25848 \text{ Cal.},$$

folglich ist:

$$1 \text{ l Dampf} = 258,48 \text{ Cal.}$$

Für Aether und andere Körper (mit 21,139) hat man also:

$$ldw = 258,48 \times D V \text{ Liter}$$

und für Aether

$$ldw = 258,48 \times 0,3389 = 87,61 \text{ Cal.}$$

Für Wasser und andere Körper mit 25,89 muss statt 258,48

der mit $\sqrt{1,5}$ multiplicirte Werth, also die Zahl 316,57 angewendet werden. Demnach ist für Wasser:

$$ldw = 316,57 \times 1,6946 = 536,5 \text{ Cal.}$$

Später wird die Erfahrung lehren, welche Art von Formeln die bequemste ist.

Wenn man die beiden (folgenden) Gleichungen, von welchen die erste vom Verfasser selbst herrührt, während die andere der mechanischen Wärmelehre angehört, combinirt, so ergibt sich eine nicht unwichtige Consequenz.

Die Gleichungen sind:

$$(1) \quad 1 \text{ Cal.} = 3,8687 \text{ ccm Dampf,}$$

$$(2) \quad 1 \text{ Cal.} = 425 \text{ m/g,}$$

folglich ist $425 \text{ m/g} = 3,8687 \text{ ccm}$ und $1 \text{ l Dampf} = 112410 \text{ m/g}$ für Körper mit 21,139.

Für Körper mit 25,89 ist dagegen $1 \text{ l Dampf} = 112410 \sqrt{1,5} = 134540 \text{ m/g}$.

Wir gehen über zur Besprechung der Körper mit der (Trouton'schen) Constante 25,89, und wir werden diese Constante immer als $21,139 \sqrt{1,5} = 25,89$ auffassen.

(Die Zahl 25,89 correspondirt nach Trouton's Formel genau mit 536,5, welche Regnault für Wasser beobachtet hat.)

Das Dampfvolumen des Wassers stimmt mit seinem xsd überein, nur ist dies xsd selbst, bei den Körpern mit 25,89, auffallend grösser als bei den Körpern mit 21,139, was wir bei der Zusammenstellung der Alkylalkohole mit den isomeren Alkyläthern zeigen werden.

Demnach ist das Dampfvolumen des Wassers (das bekanntlich ausserordentlich gross ist) nach der Formel:

$$DV = 5083,9/3 = 1694,6 \text{ ccm.}$$

Da ferner $1694,6/3,8687$ nur 438,05 Cal. liefert, so fehlen also $(536,5 - 438,05 =) 98,45 \text{ Cal.}$

Nun müssen wir aber bedenken, dass die latente Verdampfungswärme zwei grundverschiedene Arten von Arbeit liefert, nämlich auswendige (nützliche) und inwendige Arbeit.

Die auswendige Arbeit ist dem Dampfvolumen proportional; für 1 cbm beträgt sie 24,314 (grosse) Cal. und für das Dampfvolumen 1,695 m (von Wasser) 41,20 Cal.

Da nun die restirenden 98,45 Cal. das Volumen des Wasserdampfes weder vergrössern noch verkleinern, so können sie nur die innere Arbeit vergrössern. Deshalb scheint es dem Verfasser nützlich, für Wasser, Alkohole und analoge Körper die $xldw$ anzudeuten als $\frac{3}{2} xsd$, oder ldw mittels der Formel:

$$ldw = \frac{\text{Dampfvolumen}}{3,86..} \sqrt{1,5}$$

zu berechnen.

Wir gehen zur näheren Betrachtung der Trouton'schen Formel über, mit welcher die Wissenschaft nunmehr bereichert worden ist.

Es ist dies in der That eine merkwürdige Formel, gleichviel ob man die Grössen A oder B ins Auge fasst.

Sowohl der Zähler als auch der Nenner in der Formel enthalten beide A (der Nenner implicite); wenn man nämlich für T seinen Werth $= A/B$ 27,8 \sqrt{xsd} substituirt, so bekommt man:

$$ldw_1 g \times B = 587,69 \sqrt{xsd}.$$

Diese Gleichung liefert für Körper mit 21,139 sofort ldw_1 ; wir haben sie bereits oben dazu angewendet. Für Wasser und andere Körper mit 25,89 hat man dagegen die Formel:

$$ldw_1 \times B = 587,69 (\sqrt{xsd} \sqrt{1,5});$$

an die Stelle von $\sqrt{5}$ tritt also z. B. $\sqrt{7,5}$.

Es folge nunmehr die Tab. 3.

Tabelle 3.

Wasser und Alkohole.

Namen	Formel	B	xsd	$xldw$	berech.	ldw beobachtet
Wasser	H_2O	3	5	7,5	586,5	586,5 R.
Methylalkohol	$C_1H_4O_1$	6	5,25	7,875	274,9	267,5 W.
Aethylalkohol	$C_2H_6O_1$	9	6	9	195,9	201,4 L.
Propylalkohol	$C_3H_8O_1$	12	7	10,5	158,4	164,0 "
Butylalkohol	$C_4H_{10}O_1$	15	8	12	135,7	138,2 "
Amylalkohol	$C_5H_{12}O_1$	18	9	13,5	120,0	118,1 "

R. = Regnault, W. = Wirtz, L. = Longuinine.

Auch folgt noch eine Tabelle, welche die verschiedenen beobachteten $x s d$ für je zwei isomere Körper enthält, nämlich für sieben Aether $C_2H_{2p+2}O$ (Untersuchungen von Dobriner) und sieben damit isomere Alkohole (Untersuchungen von Zander).

Tabelle 4.

Aethyläther (von Dobriner) und damit isomere Alkohole (Zander) haben ganz verschiedene $x s d$.

Trout.-Const. = 21,139.

Trout.-Const. = 25,89.

Gemeinschaftliche Formel	Aether	$x s d$	Alkohole	$x s d$
C_2H_6O	me me	3	Aethylalkohol	6
C_3H_8O	me ae	4,17	Propylalkohol	7
$C_4H_{10}O$	ae ae	5	Butylalkohol	8
$C_5H_{12}O$	ae pro	6,14	Amylalkohol	9
$C_6H_{14}O$	pro pro	7,24	Hexylalkohol	10
$C_7H_{16}O$	pro bu	8,43	Heptylalkohol	11
$C_8H_{18}O$	bu bu	9,56	Octylalkohol	12

Ueber den möglichen Einfluss der beiden Trouton'schen Constanten 21,139 und 25,89 auf die correspondirenden Siedetemperaturen.

In Bezug auf die Gleichung¹⁾

$$\frac{T_p(\text{cps})}{T_p(\text{aq})} = \frac{T_{760}(\text{cps})}{T_{760}(\text{aq})}$$

hegt der Verfasser (jetzt) einigen Zweifel, ob sie ebenso scharf auf die Körper mit 21,139 passen wird, wie auf die Körper mit 25,89.

Daher wünscht er hier einige interessante Berechnungen von Zeuner²⁾ zu erwähnen. Zeuner hat für acht Körper, unter welchen sich Wasser und Alkohol (mit 25,89) und Aether und Chloroform (mit 21,139) befinden, nach Regnault's Untersuchungen die Siedetemperaturen bei 1, 2, 3 etc. bis 10 Atmosphären berechnet.

1) J. A. Groshans, Wied. Ann. 60. p. 169. 1897.

2) Zeuner, Grundz. der mech. Wärmelehre. 2. Ausg. Leipzig 1866. p. 254.

Hier folgt ein Auszug aus Zeuner's Tabelle:

Berechnete Siedetemperatur.

Atmosphäre	Wasser	Alkohol	Aether	Chloroform
1	100,00°	78,299°	34,956°	60,180°
2	120,60	96,823	55,866	82,587
3	133,91	108,832	69,607	97,550
1,6	180,81	151,543	119,389	152,343

Nach dieser Tabelle hat nun der Verfasser eine neue berechnet; er hat nämlich die gewöhnlichen Temperaturen durch Addiren von 273 in absolute Temperaturen umgewandelt und dann die Verhältnisse der Temperaturen unter sich berechnet, wobei er die absolute Temperatur bei 760 mm (1 Atmosphäre) zur Einheit nahm.

So entstand die folgende

Tabelle 5.

Berechnet vom Verfasser nach Zeuner.

Atmosphäre	Körper mit 25,89		Körper mit 21,139		Atmosphären
	Wasser	Alkohol	Aether	Chloroform	
1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1
2	1,0552	1,0551	1,0679	1,0672	2
3	1,0909	1,0869	1,1125	1,1121	3
4	1,1179	1,1129	1,1469	1,1466	4
5	1,1399	1,1343	1,1753	1,1752	5
6	1,1587	1,1526	1,1997	1,1989	6
7	1,1751	1,1687	1,2212	1,2218	7
8	1,1898	1,1831	1,2404	1,2415	8
9	1,2031	1,1963	1,2578	1,2597	9
10	1,2153	1,2054	1,2741	1,2766	10

Es besteht, wie man sieht, Uebereinstimmung zwischen den vier Körpern; wenn man sie aber nach ihrer Constante in zwei Gruppen theilt, zeigen die beiden Körper jeder Gruppe unter sich eine Uebereinstimmung, welche viel grösser als die allgemeine ist.

Ueber den Einfluss der beiden verschiedenen Constanten der Trouton'schen Formel auf das specifische Gewicht der Flüssigkeiten beim Siedepunkt.

Bisher wurde eine wichtige physikalische Eigenschaft, die Dichte dsd , nur wenig beachtet; denn gemeinhin diente sie nur dazu, das Molecularvolumen nach der Formel:

$$MV = \frac{A}{dsd}$$

berechnen zu können. War dies einmal geschehen, so hatte die Densität dsd ihre Schuldigkeit gethan; viele Experimentatoren erwähnten daher wohl das Molecularvolumen, nicht aber die Densität.

Eine grosse Bedeutung erlangen dagegen die Dichten dsd beim Siedepunkt, wenn man dieselben als Function nicht von A , sondern von B schreibt in der Form:

$$dsd = \frac{B}{xsd} \times \text{Const.}$$

Wir haben diese so wichtige Constante die Constante Y genannt.

Jedoch hat die Constante Y keinen festen unveränderlichen Werth. Sie ist indessen in vielen homologen Serien ungefähr für alle Körper gleich gross; somit sind in diesem Falle bei gleichen xsd die Densitäten dsd den Zahlen B direct proportional.

Der Verfasser hat in seiner letzten Mittheilung die Grösse der Constante Y in den isomeren Reihen der Alkyläther (von Dobriner) und der Ester der Fettsäuren (von Elsasser) berechnet und will hier nicht darauf zurückkommen; er hält es aber für nöthig, hier noch eine Tabelle mit Untersuchungen von R. Schiff einzuschalten; die darin erwähnten Kohlenwasserstoffe gehören zu verschiedenen homologen Reihen (vgl. Tab. 6 auf folgender Seite).

Die Reihen der Alkyläther (Dobriner) und der Ester (Elsasser) nebst den Kohlenwasserstoffen (von R. Schiff) haben alle $ldw = 21,139$ und dies ist auch der Fall mit den Halogenalkylen (von Masson).

Was nun die Körper mit $ldw = 25,89$ betrifft, so ist für diese die zu dsd gehörige Constante Y in der Regel viel grösser; auch ihr Grössenwechsel ist viel grösser als für die Constanten Y bei Körpern mit $ldw = 21,139$.

Tabelle 6.

Namen	Formel	beob. Siede- punkt	xsd	dsd	B	Constante Y $= \frac{dsd \times xsd}{B}$
Sec-Pentan	C_5H_{12}	31	6,67	0,6132	17	0,2406
Nm-Hexan	C_6H_{14}	69	8,17	0,6142	20	0,2509
di-iso-Butyl	C_8H_{18}	108	9,76	0,6166	26	0,2315
di-iso-Amyl	$C_{10}H_{22}$	159	12,29	0,6126	32	0,2353
Amylen	C_5H_{10}	36	5,68	0,6356	15	0,2408
Caprylen	C_8H_{16}	123	9,33	0,6606	24	0,2453
Diamylen	$C_{10}H_{20}$	156	10,93	0,6611	30	0,2409
Diallyl	C_6H_{10}	59	5,34	0,6503	16	0,2211
Benzol	C_6H_6	80	3,82	0,8111	12	0,2581
Toluol	C_7H_8	109	5,02	0,7781	15	0,2606
Metaxylo	C_8H_{10}	139	6,34	0,7572	18	0,2672
Nm prop Benzol	C_9H_{12}	158	7,38	0,7399	21	0,2599

Die grösste Constante Y giebt von den nur C, H und O enthaltenden Körpern das Wasser:

	xsd	B	dsd	Constante Y
H_2O	5	3	0,9588	1,5980

Verglichen mit der Constante $Y = 0,25$, ist seine Constante Y mehr als sechsmal grösser, denn $1,5980/0,25 = 6,39$ und die Densität des Wassers dsd ist auch mehr als sechsmal so gross, verglichen mit Körpern, deren Constante nicht grösser als 0,25 ist; dies folgt aus der Gleichung:

$$dsd / \text{const. } Y = B / xsd,$$

in welcher B und xsd invariable Grössen sind.

Für die Aethylalkohole ist die Verschiedenheit der Constanten Y nicht ganz so gross; ihre Constante Y überragt indessen noch um vieles die gewöhnliche Constante 0,25.

Hier folgen die Eigenschaften dreier Alkohole.

	B	$x s d$	Const. Y $d s d \times x s d$ B	Const. ($d s d$) $0,25$
Methylalkohol	6	5,25	0,655	2,620
Aethylalkohol	9	6	0,504	2,116
Propylalkohol	12	7	0,428	1,692

Die Constante Y wird also allmählich kleiner bis zum:

	B	$x s d$	Const. Y	$Y/0,25$
Octylalkohol	27	12	0,302	1,210

Dies ist der letzte Alkohol, dessen $d s d$ untersucht ist. Somit wird die Densität $d s d$ eines Körpers häufig anzuzeigen, zu welcher Gruppe (mit Bezug auf $l d w$) er gehört.

(Eingegangen 30. November 1897.)

13. Ueber die Expansion, auch mit Bezug auf die latente Dampfwärme; von J. A. Groshans.

Im allgemeinen ist die Definition der Expansion enthalten in folgender Formel:

$$\text{Exp. von 1 g} = \frac{\text{Dampfvolumen beim Siedepunkt}}{\text{flüssiges Volumen beim Siedepunkt}}$$

Wenn man statt für 1 g die Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit für B g berechnet, bleibt natürlich die Expansion ungeändert.

Indessen erhält man in letzterem Falle als Endresultat (für alle chemischen Körper) die bequeme Formel:

$$\text{Exp.} = \frac{2273,6 \times \text{const. } y}{\sqrt{x s d}} \text{ ccm.}$$

Die Expansion ist also unabhängig von A und B und nur abhängig von $x s d$ und der Constante y .

Körper mit gleichem $x s d$ und gleicher Constante y haben also gleiche Expansion.

In solchem Falle sind die für B g berechneten Dampfvolumina von zwei (oder mehr) Körpern einander vollkommen gleich, und die flüssigen Volumina sind auch einander nahezu gleich.

Wir werden hier einen neuen Fall beschreiben, welcher viele (zehn oder mehr) Körper umfasst, von denen nur zwei hervorgehoben werden sollen; es handelt sich hier um zwei nahe verwandte Körper, deren empirische Formeln nahezu gleich, nur um ein Sauerstoffatom verschieden sind; die Untersuchungen sind von Kopp.

Nr. 1. Benzoes. Methyl, $C_6H_5O_2$; $x s d = 5$; beob. Siedepunkt 198° , berechneter $196,7$; $d s d = 0,9158$ (Dumas', Kopp's Berechnung); $B = 18$; flüss. Volumen $= B / d s d = 19,65$ ccm.

Nr. 2. Salicyls. Monomethyl, $C_6H_5O_3$; $x s d = 5$; beob. Siedepunkt 223° , berechneter $224,3$; $d s d = 0,9618$; $B = 19$; $B / d s d = 19,63$ ccm.

Die Constante y ist bei beiden Körpern ungefähr $= 0,25$.

Beide Körper haben absolut gleiches Dampfvolumen (für B g) $= 227 \dots \sqrt{5} = 5083,6$ ccm.

Man hat also für die Expansionen:

	Dampfvol.	Flüss. Vol.	Expansion
Nr. 1. $C_8H_8O_3$	5083,9	19,63	259,0 ccm
Nr. 2. $C_8H_8O_3$	5083,9	19,65	258,7 „

Vom *A*-Standpunkt aus würde man die folgenden Formeln angewendet haben

$$\begin{array}{cc} \text{für } C_8H_8O_3 & \text{für } C_8H_8O_3 \\ \text{Exp.} = \frac{81,78 T}{M V} = 259 \text{ ccm;} & \text{Exp.} = \frac{81,78 T}{M V} = 259 \text{ ccm.} \end{array}$$

Die Endresultate wären zwar ganz dieselben gewesen, allein es war nicht die mindeste Uebereinstimmung weder zwischen den beiden Gasvolumina, noch zwischen den beiden Molecularvolumina ersichtlich gewesen; vom *B*-Standpunkt aus ergibt sich das in der That merkwürdige Phänomen ohne weiteres; vom *A*-Standpunkt aus kommt dagegen das Phänomen erst nach (langweiligen) Rechnungen zum Vorschein.

Die anderen Körper, welche mit $C_8H_8O_3$ und $C_8H_8O_3$ gleiche Expansion haben, sind Toluol und dessen Halogenproducte sowie noch einige andere Substanzen.

Wir sahen oben, dass 1 ccm von jedem der beiden Körper $C_8H_8O_3$ und $C_8H_8O_3$ beim Verdampfen 259 ccm Dampf liefert. Hier glaubt der Verfasser eine neue physikalische Thatsache aufgefunden zu haben, nämlich die, dass zwei Körper mit ähnlichen Formeln und von gleicher Expansion auch (nicht für 1 g, sondern für 1 ccm) die gleiche Capacität für latente Dampfwärme besitzen.

Jedenfalls giebt diese gleiche Capacität den *nothwendigen Grund* für das Phänomen der gleichen Expansion ab.

Jeder Körper, mit der ihm eigenen Densität $d s d$, veränderte 1 ccm seiner Flüssigkeit in 258,8 ccm Dampf (bei verschiedener Temperatur); wenn man diese Zahl durch 3,86 .. dividirt, erhält man für 1 ccm 66,98 Cal.; um $l d w$ für 1 g zu bekommen, hat man 67,98 durch $d s d$ zu dividiren; man erhält also:

$$\text{für } C_8H_8C_3 \quad \frac{l d w \text{ 1 g}}{0,9158} = 73,1$$

und

$$\text{für } C_8H_8O_3 \quad \frac{66,98}{0,9681} = 69,2$$

und (vgl. oben)

$$(73,1 \times 18) = (69,2 \times 19) = 1315.$$

Man darf als richtig hinstellen (wie es scheint), dass Körper mit gleichem $x s d$, gleicher Constante y und mithin gleicher Expansion auch in ihrer latenten Dampfwärme (für $B g$) übereinstimmen werden.

Man kann dann schliessen, dass die Fettsäuren (höchst wahrscheinlich) die Trouton'sche Constante 25,89 besitzen, da die Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$ mit $x s d = 10,14$ nahezu die gleiche Expansion besitzt wie der Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ ($x s d = 10$).

Dasselbe ist noch mit etwas grösserer Uebereinstimmung der Fall für $C_8H_{16}O_2$ (Säure) und $C_7H_{16}O$ (Alkohol).

Die Aehnlichkeit wird wohl auch daher rühren, dass in beiden Fällen die zu vergleichenden Körperpaare die gleiche Anzahl Wasserstoffatome besitzen.

Erstes Beispiel. Säure $C_7H_{14}O_2$: Siedepunkt beob. 223; $x s d = 10,14$; $d s d = 0,7429$; $B = 23$; flüss. Volumen $B/d s d = 30,96$; Dampfvolumen für $B g = 7240$; Exp. = (Dampfvol. $B g$ /flüss. Vol. $B g$) = 233,9; Const. $y = 0,327$.

Alkohol $C_6H_{14}O$; $x s d = 10$: Siedep. beob. 156; Siedep. ber. 154,0; $d s d = 0,6982$; $B = 21$; flüss. Vol. $B/d s d = 30,01$; Dampfvol. für $B g = 7190$ ccm; Exp. = 239,01; Const. $y = 0,332$.

Zweites Beispiel. Säure $C_8H_{16}O_2$: $x s d = 11$; Siedep. beob. 236; Siedep. ber. 237,7; $d s d = 0,7264$; $B = 26$; flüss. Vol. $B/d s d = 35,79$; Dampfvol. = 7531 ccm; Exp. = 210,4; Const. $y = 0,306$.

Alkohol $C_7H_{16}O$: $x s d = 11$; Siedep. beob. 176; Siedep. ber. 172,7; $d s d = 0,6876$; $B = 24$; flüss. Vol. $B/d s d = 35,39$; Dampfvol. = 7531 ccm; Exp. = 213,1; Const. $y = 0,315$.

Die sämtlichen Beobachtungen in beiden Beispielen sind von Zander.

Synoptische Skizze des ganzen Phänomens.

Wir werden unserer letzten Mittheilung einige Daten entlehnen.

Das Endresultat von Dampfvolumen/flüssiges Volumen beim Siedepunkt ist immer dasselbe:

$$\text{Exp.} = \frac{227 \dots \text{Const. } y}{\sqrt{x s d}}$$

und wenn man für die Constante y die bestimmte Zahl 0,25 nimmt:

$$\text{Exp.} = \frac{568,4}{\sqrt{x s d}}.$$

Nun werden wir $x s d$ successive = 1, 2, 3 etc. setzen; wir bemerken hier beiläufig, dass $x s d = 1$ nur selten vorkommt; es ist uns nur ein einziges Beispiel bekannt.

Der Bruch $568,4/\sqrt{x s d}$ nimmt dann folgende Werthe an (unter die *berechneten* Werthe setzen wir die *beobachteten* Resultate aus Masson's Tabelle der Expansionen der Alkylhalogene¹⁾:

Berechnete Expansionen.

$\sqrt{1}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$
568,4	402	328	284

Beobachtete Expansionen.

Methyle		Aethyle		Propyle	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	401	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	337	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	285
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	404	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	332	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	290
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	328	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	287
Phenyl					
				$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	288
				$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	290
				$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	292
				$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	291

Berechnete Expansionen.

$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{8}$
254	232	215	201

Beobachtete Expansionen.

Butyle		Amyle	
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	252	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$	227
$\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$	257	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	231
Körper $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$		$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$	228
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$	258		
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$	258		

Die von Masson in seiner Tabelle erwähnten Expansionen sind nicht mit Hülfe von B berechnet; es wurde nur die Formel

$$\text{Exp.} = \frac{81,78 T s d}{M V}$$

angewendet.

1) J. A. Groshans, Wied. Ann. 61. p. 780. 1897.

Indessen besitzen F, Cl, Br und J (wie auch die Metalle und alle anderen Elemente) ihre eigenen *B*-Zahlen, welche zwar bekannt und leicht zu finden sind, für die sich aber die Fachmänner bisher nicht interessirt haben.

Dies wird aber alles bald anders werden.

Es ist dem Verfasser, am späten Abend seines langen Lebens, ein wahres Bedürfniss, diese seine Hoffnung und zugleich feste Ueberzeugung hier vertrauensvoll auszusprechen.

Scheveningen, October 1897.

(Eingegangen 30. November 1897.)

14. *Theorie und Anwendung eines Instrumentes zur Messung des Astigmatismus (Astigmometer);*
von R. Straubel.

Bei einer Untersuchung des Verhältnisses der Quercontraction zur Längsdilatation (des sog. Poisson'schen Coefficienten) drängte sich die Frage auf, welche Hilfsmittel besitzen wir zur experimentellen Bestimmung der Gestalt von Flächen? Es erscheint zunächst klar und ist ja thatsächlich theilweise richtig, dass die Hilfsmittel der physikalischen Beschaffenheit der betreffenden Fläche entsprechend sehr verschieden sein müssen; was z. B. für die Grenzfläche eines festen Körpers zweckmässig ist, erscheint für ein Gebilde wie eine Wellenfläche schwer verwertbar. Aber nichtsdestoweniger kann es bisweilen einfach und zweckmässig sein, eine Art von Flächen geradezu durch eine andere zu untersuchen.

Im Folgenden soll 1. eine einfache Methode zur Erzeugung, Veränderung und Untersuchung von Lichtwellenflächen gegeben und 2. gezeigt werden, dass wir unter Umständen in diesen Wellenflächen bequeme und empfindliche Hilfsmittel zur Untersuchung der Grenzflächen von Körpern haben.

In Bezug auf den ersten Theil sei bemerkt, dass es sich natürlich nicht um beliebig gestaltete und beliebig grosse Lichtwellenflächen handeln kann, sondern um so zu sagen unendlich kleine, durch Angabe der beiden Hauptkrümmungsradien charakterisirte Flächenstücke. Die Normalenschaar eines solchen Flächenelementes bildet ein unendlich dünnes astigmatisches Strahlenbüschel und wir können deshalb auch sagen, dass wir uns zunächst mit einer Methode zur Erzeugung, Veränderung und Untersuchung von solchen Strahlenbüscheln beschäftigen wollen.

In Bezug auf den zweiten Theil, nämlich die Anwendung solcher Strahlenbüschel zur Untersuchung der Gestalt von Körperflächen ist dann klar, dass nur ein successives Unter-

suchen der einzelnen Flächenelemente, d. h. die Bestimmung der beiden Hauptkrümmungsradien in den einzelnen Flächenelementen erfolgen wird.

Von dem Process der Erzeugung eines so dünnen astigmatischen Strahlenbüschels interessirt uns offenbar hauptsächlich ein Theil, nämlich die Erzeugung der astigmatischen Differenz, d. h. der Differenz der reciproken Werthe der beiden Hauptkrümmungsradien. Ist dies geleistet, so haben wir bekanntermaassen in dem axialen Durchgang der Wellenfläche durch sphärische Linsen ein genügendes Mittel, um — und zwar ohne Aenderung der astigmatischen Differenz — diese Wellenfläche soweit axial symmetrisch durchzubiegen, bis die beabsichtigte mittlere Krümmung erreicht ist, d. h. die Summe der reciproken Hauptkrümmungsradien den gewünschten Werth hat. Damit soll indess keineswegs gesagt sein, dass diese beiden Processe nothwendig oder auch nur zweckmässig geschieden werden müssen, sondern nur, dass bei erzielter astigmatischer Differenz die Erreichung einer vorgeschriebenen mittleren Krümmung leicht durch bekannte Mittel möglich ist.

Das Principielle der hier zu beschreibenden Methode zur Erzeugung einer beliebigen (stetig veränderlichen) astigmatischen Differenz besteht darin, dass *zwei astigmatisch wirkende optische Bestandtheile, und zwar speciell zwei Cylinderlinsen*, in der Weise *drehbar gegeneinander angeordnet sind*, dass der Astigmatismus der Combination verändert wird. Allerdings ist es ja bekanntermaassen bereits mit einem einzigen optischen Bestandtheil, z. B. einer um einen Durchmesser drehbaren sphärischen Linse möglich, continuirlich variablen Astigmatismus zu erzielen¹⁾; aber die Benutzung der hier speciell vorgeschlagenen Combination, nämlich zweier und zwar in ihrer Ebene gegeneinander verdrehbarer Cylinderlinsen, hat unter anderem den Vorzug, leicht berechenbar zu sein, also eine empirische Aichung nicht zu gebrauchen und weiter eine günstigere Abhängigkeit der astigmatischen Differenz von der Grösse der Drehung zu besitzen. Mit der hier gewählten Anordnung ist natürlich auch

1) Es ist dies sogar möglich, ohne dass diese Linse irgend welche sammelnde oder zerstreuende, d. h. die mittlere Krümmung einer durchtretenden Wellenfläche verändernde Wirkung ausübt; weiter kann eine solche Linse sogar sphärisch und chromatisch corrigirt sein.

der weitere, mehr technische Vorthail verknüpft, dass nur ein Minimum an Raum, Material und Arbeit benöthigt wird.

Dass eine solche Combination eine variable astigmatische Differenz liefert, ist leicht an Specialfällen einzusehen. So sind offenbar zwei gegeneinander verdrehbare Linsen gleicher Brennweite einer Cylinderlinse variabler Stärke äquivalent, deren Axe den Winkel der Axen der Bestandtheile halbirt. Nehmen wir weiter zwei Cylinderlinsen von entgegengesetzt gleicher Brennweite, so wirkt die Combination bei paralleler Lage der Axen wie eine Planplatte, bei gekreuzter in der einen Richtung als Sammellinse, in der dazu senkrechten als Zerstreuungslinse; die mittlere Krümmung einer hindurchtretenden Wellenfläche wird nicht geändert und die astigmatische Differenz ist doppelt so gross wie bei einer einzigen Linse gleicher Brennweite. Diese beiden angeführten Fälle bieten besonders einfache Verhältnisse und zwar deshalb, weil, um feststehende astigmatische Focalebenen zu erzielen, die Drehungen der Bestandtheile in sehr einfacher Beziehung zu stehen haben, nämlich — wie für den ersten Fall klar — entgegengesetzt gleich sein müssen. Im zweiten Falle, nämlich bei entgegengesetzt gleicher Brennweite, liegen die astigmatischen Focalebenen um 45° zu den Winkelhalbirenden der Cylinderaxen geneigt.

Um die quantitativen Verhältnisse zu übersehen, wenden wir uns zur analytischen Behandlung und zwar wollen wir die Aufgabe so formuliren:

Es sei gegeben ein unendlich kleines Stück einer Wellenfläche, unmittelbar dahinter zwei der Wellenfläche parallele, unendlich dünne Cylinderlinsen, deren Axen von dem Axenstrahl des unendlich dünnen Axenbüschels geschnitten werden, es wird die Lage und Gestalt der Wellenfläche nach dem Durchtritt gesucht.

Die Axe des Strahlenbüschels sei z -Axe, die beiden Hauptkrümmungsebenen im Durchschnittspunkte des Axenstrahles mit der Wellenfläche xz - und yz -Ebene; das Coordinatensystem sei ein Rechtssystem. Die Wellenfläche habe vor dem Eintritt die Coordinaten x, y, z , nach dem Durchtritt x'', y'', z'' , den Begrenzungsflächen der beiden Cylinderlinsen mögen die Coordinaten x', y', z' und X', Y', Z' (erste Cylinderlinse) bez. x'', y'', z'' und X'', Y'', Z'' (zweite Cylinderlinse) entsprechen. Ferner

mögen die z -Coordinationen der Schnittpunkte der Flächen mit der z -Axe durch den Index 0 unterschieden sein. Sämmtliche Coordinationen sollen in der Beziehung zu einander stehen, dass sie einem beliebigen, aber *ein und demselben* Strahle des Büschels entsprechen. Bezüglich der Krümmungsradien der Wellen- und Cylinderflächen sei festgesetzt, dass jede Strecke von einem Krümmungsmittelpunkte nach den hier betheiligten Flächenpunkten positiv betrachtet wird, falls sie mit der positiven z -Axe des Systems gleichgerichtet ist. Wir bezeichnen ferner mit ρ_1 und ρ_2 die Hauptkrümmungsradien der ursprünglichen, mit ρ_1'' und ρ_2'' die der hindurchgetretenen Wellenfläche, mit ρ' und r' die Krümmungsradien der ersten, mit ρ'' und r'' die der zweiten Cylinderlinse, sowie mit f' und f'' die Brennweiten derselben. Schliesslich mögen die Erzeugenden der beiden Cylinderlinsen mit der x -Axe die Winkel δ' und δ'' einschliessen, wobei der positive Drehungssinn einer Drehung von der positiven x - zur positiven y -Axe entsprechen soll.

Zur Lösung unserer Aufgabe sind bekanntlich verschiedene Wege möglich; man kann einerseits einen beliebigen Strahl des unendlich dünnen Büschels unter Berücksichtigung des Brechungsgesetzes durch die vier brechenden Flächen hindurchverfolgen und erhält dann in der Orthogonalfläche des austretenden Büschels die gesuchte Wellenfläche; man kann andererseits aber auch direct die Veränderungen der Wellenfläche bei dem Durchgang durch die Cylinderlinsen bestimmen und dies führt hier am raschesten zum Ziele.

Bekanntlich liegen auf dem (beliebig gestalteten) Wege eines Strahles zwischen zwei Orthogonal-, d. h. Wellenflächen, die gleiche Anzahl von Wellenlängen oder, anders ausgedrückt, zwischen zwei beliebigen Wellenflächen hat die optische Länge der Lichtwege, d. h. die Summe der Producte aus Brechungsexponent und geometrischer Länge, einen constanten Werth. Dies scheint zunächst wenig zu nützen, da wir ja den geometrischen Lichtweg mittels des Brechungsgesetzes oder irgend eines äquivalenten (z. B. Minimum-) Satzes erst bestimmen müssen. In der That würde dies auch im allgemeinen nothwendig sein. Wenn wir uns aber auf ein unendlich dünnes Strahlenbüschel beschränken und weiter die brechenden Flächen senkrecht zu diesem stehen, so vernachlässigen wir offenbar

nur unendlich kleine Grössen 2. Ordnung, falls wir an Stelle des wirklichen Strahlenverlaufes einen der z -Axe parallelen setzen; die Durchmesser des Wellenflächenelementes, sowie die Neigungen der Strahlen zur z -Axe sind dabei als unendlich kleine Grössen 1. Ordnung angenommen worden.

Nach diesen Bemerkungen wollen wir die Gleichheit der optischen Länge zweier Lichtwege analytisch formuliren. Als einen derselben werden wir natürlich zweckmässiger Weise den auf der z -Axe ungebrochen verlaufenden Axenstrahl nehmen. Die Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} z' - z + n'(Z' - z') + z'' - Z' + n''(Z'' - z'') + z''' - Z'' \\ = z'_0 - z_0 + n'(Z'_0 - z'_0) + z'_0 - Z'_0 + n''(Z''_0 - z''_0) + z'''_0 - Z''_0 \end{aligned}$$

oder anders ausgedrückt:

$$(1) \quad \begin{cases} - (z - z_0) - (n' - 1)(z' - z'_0) - (n'' - 1)(z'' - z''_0) \\ \quad + (n' - 1)(Z' - Z'_0) + (n'' - 1)(Z'' - Z''_0) \\ \quad + z''' - z'''_0 = 0. \end{cases}$$

Nun gehören nach den von uns gemachten Voraussetzungen, dass die Abstände der betrachteten Wellen- und Linsenflächen, sowie die Neigung der Strahlen gegeneinander unendlich klein sind, zu jedem Strahle x - und y -Coordinationen, deren relative Veränderungen auf dem Strahle zwischen den beiden Wellenflächen nur unendlich klein 1. Ordnung sind, sodass es erlaubt ist, x und y für jeden Strahl constant zu setzen. Demnach lauten die Gleichungen für die Schmiegungsflächen der eintretenden Wellenfläche, sowie der begrenzenden Cylinderflächen:

$$(2) \quad \begin{cases} - 2(z - z_0) = \frac{x^2}{\varrho_1} + \frac{y^2}{\varrho_2} \text{ (eintretende Wellenfläche)} \\ - 2(z' - z'_0) = \frac{(y \cos \delta' - x \sin \delta')^2}{\varrho'} \\ - 2(Z' - Z'_0) = \frac{(y \cos \delta' - x \sin \delta')^2}{r'} \end{cases} \quad (1. \text{ Cylinderlinse})$$

$$\begin{cases} - 2(z'' - z''_0) = \frac{(y \cos \delta'' - x \sin \delta'')^2}{\varrho''} \\ - 2(Z'' - Z''_0) = \frac{(y \cos \delta'' - x \sin \delta'')^2}{r''} \end{cases} \quad (2. \text{ Cylinderlinse}).$$

Setzt man die Ausdrücke für die z -Coordinationen in die Gleichung (1) ein und ordnet nach Potenzen von x und y , so erhält man:

$$\begin{aligned} & x^2 \left\{ \frac{1}{\varrho_1} + \sin^2 \delta' (n' - 1) \left(\frac{1}{\varrho'} - \frac{1}{r'} \right) + \sin^2 \delta'' (n'' - 1) \left(\frac{1}{\varrho''} - \frac{1}{r''} \right) \right\} \\ & + xy \left\{ \sin 2\delta' (n' - 1) \left(-\frac{1}{\varrho'} + \frac{1}{r'} \right) + \sin 2\delta'' (n'' - 1) \left(-\frac{1}{\varrho''} + \frac{1}{r''} \right) \right\} \\ & + y^2 \left\{ \frac{1}{\varrho_2} + \cos^2 \delta' (n' - 1) \left(\frac{1}{\varrho'} - \frac{1}{r'} \right) + \cos^2 \delta'' (n'' - 1) \left(\frac{1}{\varrho''} - \frac{1}{r''} \right) \right\} \\ & + 2(z''' - z''') = 0 \end{aligned}$$

und mit Einführung der Brennweiten für die beiden Cylinderlinsen

$$\frac{1}{f'} = (n' - 1) \left(-\frac{1}{\varrho'} + \frac{1}{r'} \right), \quad \frac{1}{f''} = (n'' - 1) \left(-\frac{1}{\varrho''} + \frac{1}{r''} \right):$$

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & x^2 \left\{ \frac{1}{\varrho_1} - \frac{\sin^2 \delta'}{f'} - \frac{\sin^2 \delta''}{f''} \right\} \\ & + xy \left\{ \frac{\sin 2\delta'}{f'} - \frac{\sin 2\delta''}{f''} \right\} \\ & + y^2 \left\{ \frac{1}{\varrho_2} - \frac{\cos^2 \delta'}{f'} - \frac{\cos^2 \delta''}{f''} \right\} + 2(z''' - z''') = 0. \end{aligned} \right.$$

Dies ist die Gleichung der Wellenfläche nach dem Durchtritt durch die Cylinderlinsen, und es erübrigt jetzt noch, Gestalt und Lage derselben zu untersuchen.

Bezeichnet man abkürzungshalber die Coefficienten von x^2 , xy , y^2 mit $1/\varrho_{11}$, $1/\varrho_{12}$, $1/\varrho_{22}$, so ergeben sich die Hauptkrümmungsradien ϱ_1''' , ϱ_2''' im Punkte $x = 0$, $y = 0$ nach einfachen rechnerischen Operationen aus den Gleichungen:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{\varrho_1'''} + \frac{1}{\varrho_2'''} = \frac{1}{\varrho_{11}} + \frac{1}{\varrho_{22}}, \\ & \frac{1}{\varrho_1'''} - \frac{1}{\varrho_2'''} = \sqrt{\left(\frac{1}{\varrho_{11}} - \frac{1}{\varrho_{22}} \right)^2 + \frac{1}{\varrho_{12}^2}}. \end{aligned} \right.$$

Gleichzeitig folgt der Winkel zwischen der zu ϱ_1''' gehörigen Hauptkrümmungsebene und der xz -Ebene (ε) aus der Beziehung:

$$(5) \quad \operatorname{tg} 2\varepsilon = \frac{\frac{1}{\varrho_{12}}}{\frac{1}{\varrho_{11}} - \frac{1}{\varrho_{22}}}.$$

Die erste der Gleichungen bestimmt die mittlere Krümmung, die zweite die astigmatische Differenz und die dritte die Lage der Wellenfläche.

Wir wollen aus diesen Beziehungen zwei Fragen beantworten. 1. Unter welchen Umständen sind die Hauptkrümmungsebenen der Wellenflächen vor und nach dem Durchtritt durch die Cylinderlinsen einander parallel und 2. welche Bedingungen sind zu erfüllen, um die austretende Wellenfläche axial symmetrisch zu erhalten? Was die erste Frage anbelangt, so muss, da die Hauptkrümmungsebenen der eintretenden Wellenfläche der xz - und yz -Ebene parallel liegen, $\varepsilon = 0$ bez. $= 90^\circ$ sein und es ist demnach die Bedingung $1/\varrho_{12} = 0$ oder

$$(6) \quad \frac{\sin 2\delta'}{f'} + \frac{\sin 2\delta''}{f''} = 0$$

nothwendig. Diese besagt, dass unabhängig von der mittleren Krümmung und der astigmatischen Differenz der eintretenden Wellenfläche die Stellung der einen Cylinderlinse durch die der anderen in einem nur von dem *Verhältniss* der Brennweiten abhängigen Maasse bestimmt ist.

Soll zweitens die austretende Wellenfläche axial symmetrisch sein, und die entsprechende Normalenschaar demnach ein homocentrisches Büschel bilden, so muss $\varrho''' = \varrho''_2$ sein. Dies erfordert nach der zweiten der Gleichungen (4) *zwei* Bedingungen, nämlich

$$\frac{1}{\varrho_{11}} = \frac{1}{\varrho_{22}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\varrho_{12}} = 0.$$

Die zweite ist mit der soeben besprochenen identisch, die erste liefert die Gleichung:

$$\frac{1}{\varrho_1} - \frac{\sin^2 \delta'}{f'} - \frac{\sin^2 \delta''}{f''} = \frac{1}{\varrho_2} - \frac{\cos^2 \delta'}{f'} - \frac{\cos^2 \delta''}{f''}$$

oder

$$(7) \quad \frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} + \frac{\cos 2\delta'}{f'} + \frac{\cos 2\delta''}{f''} = 0.$$

Für den Krümmungsradius ϱ''' ergibt sich aus der ersten Gleichung (4):

$$(8) \quad \frac{2}{\varrho'''} = \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{f'} - \frac{1}{f''}.$$

Die Gleichungen (6) und (7) enthalten die Lösung der zweiten Frage, da sie bei gegebener Wellenfläche aus den

Brennweiten der Cylinderlinsen die Stellungen bestimmen, die nöthig sind, um das astigmatische Büschel in ein homocentrisches zu verwandeln. Es empfiehlt sich, für δ' und δ'' unmittelbar berechenbare Ausdrücke abzuleiten. Aus den Gleichungen (6) und (7) erhalten wir:

$$(9) \quad \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right)^2 = \frac{1}{(f')^2} + \frac{1}{(f'')^2} + \frac{2}{f' f''} \cos 2(\delta'' - \delta'),$$

wodurch die *gegenseitige* Stellung der Cylinderlinsen bestimmt ist. Die Gleichung (6), nämlich

$$\frac{\sin 2 \delta'}{f'} + \frac{\sin 2 \delta''}{f''} = 0,$$

können wir andererseits leicht in:

$$(10) \quad \frac{\operatorname{tg}(\delta'' - \delta')}{\operatorname{tg}(\delta'' + \delta')} = \frac{\frac{1}{f'} + \frac{1}{f''}}{\frac{1}{f'} - \frac{1}{f''}}$$

transformiren und hiermit ist in Verbindung mit (9) die *mittlere* Stellung der Cylinderlinsen zur eintretenden Wellenfläche bestimmt. Etwas bequemer ist es vielleicht noch, an Stelle von (9) den daraus folgenden Ausdruck

$$(11) \quad \operatorname{tg}(\delta'' - \delta') = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{f'} + \frac{1}{f''} \right)^2 - \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right)^2}{-\left(\frac{1}{f'} - \frac{1}{f''} \right)^2 + \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right)^2}}$$

zu benutzen.

In Bezug auf die zur Compensation nöthige „Stärke“ der Cylinderlinsen dürfte klar sein, dass der *absolute* Werth der astigmatischen Differenz der ursprünglichen Wellenfläche zwischen den absoluten Werthen der „astigmatischen Stärken“ für parallele und gekreuzte Lage

$$\left[\frac{1}{f'} + \frac{1}{f''} \right] \text{ bez. } \left[\frac{1}{f'} - \frac{1}{f''} \right]$$

liegen muss. Das Vorzeichen der Brennweiten spielt gar keine Rolle; ich kann mit zwei Zerstreuungslinsen ein astigmatisches Büschel genau so homocentrisch machen, wie mit zwei Sammellinsen, oder wie mit einer Sammel- und einer Zerstreuungslinse, falls nur die entsprechenden Brennweiten in den verschiedenen Combinationen absolut genommen gleich sind; die Stellungen werden natürlich verschieden sein.

Für die Praxis ist die Frage nicht unwichtig, ob die Compensationsstellung der Cylinderlinsen eindeutig bestimmt ist oder nicht. Aus Symmetriegründen ist bereits klar, dass ausser der Stellung δ' , δ'' stets noch $-\delta'$, $-\delta''$ möglich ist, und es ist andererseits leicht einzusehen, dass es auch nicht mehr als zwei (wesentlich verschiedene) Stellungen geben kann. Die praktische Bedeutung hiervon liegt darin, dass man ohne Hilfsbeobachtungen die zur Compensation nothwendige *gegenseitige* Stellung der Cylinderlinsen unmittelbar erhält. Die astigmatische Differenz bestimmt sich also, ohne dass man von der Lage der Cylinderaxen etwas zu wissen braucht, nur aus dem *Unterschiede* der beiden gegenseitigen Stellungen, bei denen vollständige Compensation vorhanden ist. Ebenso ergibt sich auch die *relative* Lage der Cylinderlinsenaxen gegenüber den Hauptkrümmungsebenen des astigmatischen Büschels durch den halben *Unterschied* der Lagen in den beiden Compensationsstellungen, während die absolute Lage der Hauptkrümmungsebenen nur bei bekannter Lage der Cylinderlinsenaxen zu finden ist.

Wir haben vorhin erwähnt, dass man das Vorzeichen der Brennweiten der einen oder beider Cylinderlinsen umkehren kann, ohne die Compensationsmöglichkeit dadurch in Frage zu stellen; von Interesse ist nur die Frage, in welcher Beziehung die Lagen der Cylinderlinsen in den verschiedenen Fällen stehen. Das Resultat können wir sehr einfach dahin aussprechen, dass einer Umkehr des Vorzeichens eine um 90° verschiedene Stellung der betreffenden Cylinderlinse entspricht.

Es bliebe jetzt noch übrig, die Stellung der Linsen bei gegebener astigmatischer Differenz und gegebenen Brennweiten genauer zu discutiren. Nach dem früher Gesagten dürfen wir uns dabei 1. auf Linsen von ganz bestimmtem Brennweitenvorzeichen beschränken und 2. einen der Winkel δ in einen beliebigen Quadranten verlegen; weiter können wir noch $1/\varrho_1 - 1/\varrho_2 > 0$ voraussetzen. Nehmen wir f' und f'' positiv und δ' im ersten Quadranten an, so muss nach (6) δ'' im zweiten Quadranten liegen. Mit Berücksichtigung von Gleichung (7) können wir dies noch weiter dahin specialisiren, dass für $0 < \delta' < 45^\circ$ $90^\circ < \delta'' < 135^\circ$ sein muss, während für $45^\circ < \delta' < 90^\circ$ $90^\circ < \delta'' < 180^\circ$ allgemein bestehen bleibt. Diese

Angaben liessen sich nach (9) noch weiter präcisiren, denn nach dieser Gleichung hängt die gegenseitige Lage der beiden Cylinderlinsen von dem Grössenverhältniss der Ausdrücke

$$\left(\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q_2}\right)^2 \quad \text{und} \quad \frac{1}{(f')^2} + \frac{1}{(f'')^2}$$

ab. Bei der Annahme $f' f'' > 0$ liegt für

$$\left(\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q_2}\right)^2 > \frac{1}{(f')^2} + \frac{1}{(f'')^2}$$

$\delta'' - \delta'$ zwischen -45° und $+45^\circ$, für

$$\left(\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q_2}\right)^2 < \frac{1}{(f')^2} + \frac{1}{(f'')^2}$$

zwischen $+45^\circ$ und $+135^\circ$; umgekehrt ist es für $f' f'' < 0$. Von der Benutzung dieser Grenzbestimmungen wollen wir indess absehen und uns jetzt zu Specialisirungen in den Cylinderlinsencombinationen wenden.

Specielle Fälle.

Zu ihrer Begründung aus technischen Gesichtspunkten gehen wir auf die Gleichung (6) zurück, deren Bestehen eine Bedingung für das Auftreten einer axialsymmetrischen Welle oder eines homocentrischen Büschels war. Differenziren wir diese Gleichung, so erhalten wir

$$\frac{d\delta' \cos 2\delta'}{f'} + \frac{d\delta'' \cos 2\delta''}{f''} = 0.$$

oder mit der ursprünglichen Gleichung combinirt

$$\frac{d\delta'}{\operatorname{tg} 2\delta'} = \frac{d\delta''}{\operatorname{tg} 2\delta''}.$$

Gehe ich also von einer beliebigen Compensationsstellung zu einer benachbarten über, so müssen sich die (unendlich kleinen) Drehungen der Cylinderlinsen wie die Tangenten der doppelten Stellungswinkel verhalten. Das Verhältniss der Drehungen ist also im allgemeinen keineswegs constant, sondern mit der Stellung veränderlich. Mechanismen, um das geforderte Verhältniss der Drehungsgeschwindigkeiten zu realisiren, dürften sich zwar ersinnen lassen, würden aber mechanisch zu Complicationen führen. Zwei Fälle dagegen sind denkbar einfach, nämlich $d\delta = \pm d\delta''$, also der Fall gleicher und der *entgegengesetzt gleicher Rotationsgeschwindigkeit*, brauchbar ist aber nur

der zweite. $\operatorname{tg} 2\delta' = -\operatorname{tg} 2\delta''$ hat zwei Lösungen, nämlich $2(\delta' + \delta'') = 0$ und $2(\delta' + \delta'') = 180$, d. h. die Winkelhalbirenden der beiden Cylinderlinsenaxen müssen entweder in den Hauptkrümmungsebenen der ursprünglichen Wellenfläche liegen oder um 45° zu ihnen geneigt sein.

Im ersten Falle erhalten wir aus den Gleichungen (6)(7)(8):

$$f' = f'',$$

$$\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} + \frac{2 \cos 2\delta'}{f'} = 0,$$

$$\frac{2}{\varrho'''} = \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} - \frac{2}{f'};$$

die Brennweiten sind nach Grösse und Vorzeichen gleich, die astigmatische Differenz ist dem *Cosinus* des Winkels zwischen den Cylinderaxen proportional. Setzen wir wiederum $1/\varrho_1 - 1/\varrho_2$ positiv voraus, so liegen für positives f' die beiden möglichen δ' zwischen 45 und 135° , für negatives f' dagegen zwischen -45° und $+45^\circ$, oder die den spitzen Winkel der Cylinderaxen halbirende Gerade fällt bei Sammellinsen in die yz -, bei Zerstreuungslinsen in die xz -Ebene. — Im zweiten Falle stehen die Winkelhalbirenden um 45° zu den Hauptkrümmungsebenen der einfallenden Welle geneigt. Die obigen Gleichungen ergeben

$$f' = -f'', \quad \frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} + \frac{2 \cos 2\delta'}{f'} = 0, \quad \frac{2}{\varrho'''} = \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2};$$

die Brennweiten müssen demnach *entgegengesetzt gleich* sein, die astigmatische Differenz ist dem *Sinus* des Winkels zwischen den beiden Cylinderlinsen proportional. Nehmen wir $1/\varrho_1 - 1/\varrho_2$ wiederum positiv an, so liegen die dem positiven f zugehörigen δ' zwischen 45 und 135° , die dem negativen f zugehörigen zwischen -45 und $+45^\circ$, d. h. die Axe der Zerstreuungslinse bleibt in der Nähe der xz -, die Axe der Sammellinse in der Nähe der yz -Ebene. Wie die dritte Gleichung zeigt, hat eine Combination mit entgegengesetzt gleichen Brennweiten vor der mit gleichen Brennweiten den Vorzug, die mittlere Krümmung einer hindurchtretenden Welle $(1/\varrho_1 + 1/\varrho_2)$ nicht zu verändern.

Anwendungen.

Wir wenden uns jetzt zu den Anwendungen der Combination zweier gegeneinander drehbarer Cylinderlinsen, und

können diese vielleicht dreifach classificiren, je nachdem der Endzweck Erzeugung, Compensation oder Messung des Astigmatismus ist.

Erzeugung von Astigmatismus als Endzweck könnte wohl nur für *Demonstrationszwecke* in Betracht kommen; bei der Bedeutung des Astigmatismus für optische Constructionen scheint es mir aber auch wichtig, Bildstörungen durch rein astigmatische Defecte zu demonstrieren; wäre nicht das Verständniss der aus Sammel- und Zerstreuungslinse bestehenden Combination etwas schwieriger, so würde diese besonders empfehlenswerth sein.

Compensation von Astigmatismus als Selbstzweck kann sich auf Mängel im Auge wie in künstlichen optischen Instrumenten beziehen und für Untersuchungen, bei denen es gilt, die Schärfe des Auges möglichst zu steigern nicht unwichtig sein; man kann aber darüber nur nach sorgfältigen experimentellen Untersuchungen ein Urtheil haben. Für astigmatische Defecte im Auge ist natürlich eine Compensation nur soweit möglich, als der Astigmatismus „regulärer Natur“ ist, ferner genügt, wenn der Astigmatismus constant ist, eine passend gewählte einfache Cylinderlinse. Variirt er aber, so dürfte — und zwar natürlich hauptsächlich in Verbindung mit einem optischen Instrument — die Anwendung der an zweiter Stélie beschriebenen Combination von Vortheil sein. Der mit dem Mehr von zwei Flächen verbundene Lichtverlust kommt kaum in Betracht und liesse sich natürlich auch durch Anwendung eines Tropfens Oel leicht beseitigen.

Astigmatische Defecte in optischen Instrumenten sind ein misslicher Fall für die Compensation, denn ausser den hier nicht in Betracht kommenden Resten von regelmässigem Astigmatismus schiefer Büschel könnte es sich nur um Fehler handeln, wie sie z. B. ein Fernrohrobjectiv mit Spannung besitzt. Gerade diese Defecte sind aber meistentheils unregelmässiger Art und der bei der Kostbarkeit eines Objectives immerhin lohnende Versuch hat wenig Aussicht auf Erfolg.

Die Hauptanwendung scheint mir in der Benutzung zu *Messzwecken* zu bestehen; die überaus bequeme Art, die astigmatische Differenz eines Büschels zu messen, ist sicher für manche Zwecke von Bedeutung. Der Augenarzt braucht ausser

dem die Netzhaut beobachtenden Instrument nur die Cylinderlinsen an einer passenden Stelle in den Strahlengang einzuschalten, um ohne weiteres die astigmatische Differenz in Dioptrien ablesen zu können.¹⁾ Das ist beim Auge um so bequemer, als man ja hier die Lage der astigmatischen Focalebene annähernd kennt und also nur kleinere Drehungen der ganzen Combination zur genaueren Feststellung der Azimuthe zu machen hat, — eine Untersuchung, von der man natürlich auch bei den sonst gebräuchlichen Hilfsmitteln nicht entbunden ist.

Sehr leicht kann man den Astigmatismus der eigenen Augen bestimmen, indem man — am besten mit Zuhülfenahme eines Fernrohrs — durch die Cylinderlinsen ein feineres Kreuzgitter betrachtet, dessen Striche nur 45° zum Horizont geneigt stehen. Man findet für die Cylinderlinsen zwei Stellungen maximaler Deutlichkeit, deren Unterschied ein Maass für den Astigmatismus ist. Ob man die Cylinderlinsen vor das Objectiv oder hinter das Ocular bringt, ist nur insofern wesentlich, als bei ersterer Stellung grössere Anforderungen an die Dimensionen und vor allem die *Qualität* der Linsen gestellt werden.

Auch für *rein physikalische* Zwecke wird die Combination mannichfach verwendbar sein. Ich selbst habe sie bei einer Untersuchung über die Gestalt deformirter Flächen gefunden und benutzt. Bekanntlich kann man aus der Deformation, die Flächen eines Prismas von rechteckigem Querschnitt bei der Biegung des Prismas erfahren, das Verhältniss der Quervertraction zur Längsdilatation, den sogenannten Poisson'schen Coefficienten bestimmen. Diese Grösse ist nämlich einfach das Verhältniss der Hauptkrümmungshalbmesser in und senkrecht zur Biegungsebene. Wenn es gelingt, einer Lichtwellenfläche genau die Gestalt der zu untersuchenden „physischen Grenzfläche“ zu geben, so sind die beschriebenen Hilfsmittel unmittelbar für die Untersuchung dieser letzteren geeignet. Ob aber exacte Gleichheit der Gestalt erreicht ist,

1) *Nachschrift bei der Correctur*: Ich habe mittlerweile erfahren, dass die Combination von zwei gleichen Cylinderlinsen den Augenärzten bereits bekannt ist.

ist ohne weiteres zu controlliren, wenn man die Lichtwelle normal und im Azimuth richtig orientirt auf die (regelmässig reflectirende) Grenzfläche auffallen lässt. Ist die reflectirte Welle gleichgestaltet und gleich orientirt wie die auffallende, so gilt das Gleiche auch von der auffallenden Welle und der physischen Grenzfläche.

Instrument zur Untersuchung von regelmässig reflectirenden Flächen.

Um dies zu realisiren, befindet sich eine Reihe verschieden feiner, durch ein total reflectirendes Prisma von der Seite her beleuchteter Kreuzgitter in der Nähe der Brennebene einer sphärischen Linse. Die aus der Sammellinse convergent oder divergent austretenden Strahlenbüschel durchsetzen die Cylinderlinsencombination und fallen darauf auf die zu untersuchende Fläche. Man verändert nun solange erstens die Stellung der Kreuzgitter zur sphärischen Linse, zweitens das mittlere Azimuth und die gegenseitige Stellung der Cylinderlinsen, und drittens die Normale des untersuchten Flächenelementes bez. des Instrumentes, bis die reflectirten Bilder genau in der Ebene der Kreuzgitter liegen, deutlich erscheinen und mit den Objecten nahezu zusammenfallen. — Alle früheren Formeln entsprechen offenbar gerade der hier vorliegenden Anordnung; ϱ_1 und ϱ_2 bedeuten die Hauptkrümmungsradien des untersuchten Flächenelementes, ϱ''' den Radius der aus dem „Objectiv“¹⁾ austretenden oder wieder ins „Objectiv“ eintretenden Kugelwellen. Benutzen wir Cylinderlinsen von gleicher Brennweite, so ergibt sich:

$$\frac{1}{\varrho_1} = \frac{1}{\varrho'''} + \frac{1}{f'} (1 - \cos 2\delta')$$

$$\frac{1}{\varrho_2} = \frac{1}{\varrho'''} + \frac{1}{f'} (1 + \cos 2\delta');$$

benutzen wir dagegen Cylinderlinsen von entgegengesetzt gleicher Brennweite, so erhalten wir:

$$\frac{1}{\varrho_1} = \frac{1}{\varrho'''} - \frac{\cos 2\delta'}{f'}$$

$$\frac{1}{\varrho_2} = \frac{1}{\varrho'''} + \frac{\cos 2\delta'}{f'}.$$

1) Dieses kann hier natürlich auch eine Zerstreuungslinse sein.

In diesen Formeln haben wir nur noch $1/\varrho'''$ durch $1/F - 1/\varrho$ zu ersetzen, wo F die Brennweite des Objectives und ϱ den Abstand der Kreuzgitter vom Objectiv bedeutet, um neben Constanten (F, f') nur beobachtete Grössen (δ', ϱ) zu haben. — Dass hier normal auffallende Büschel gewählt wurden, ist natürlich im Interesse der Einfachheit geschehen, hat aber auch Nachtheile, da die Reflexe von den zahlreichen Flächen stören; über die Beseitigung sollen bei anderer Gelegenheit einige Bemerkungen gemacht werden.

Das Vorliegende mag genügen, um die Verwendungsfähigkeit der beschriebenen Combination zu zeigen.

Jena, Physik. Inst. d. Univ., 11. Nov. 1897.

(Eingegangen 17. November 1897.)

15. Zu Herrn Abegg's Kritik der Gefrierpunktsbestimmungen; von C. Dieterici.

In einer Kritik¹⁾ der Gefrierpunktsbestimmungen an verdünnten Lösungen bespricht Hr. Abegg auch meine Arbeit²⁾ über die Dampfdruckverminderungen verdünnter wässriger Lösungen bei 0°. Seine Besprechung zwingt mich zu einer Richtigstellung.

Bei meinen Beobachtungen kam es mir allein darauf an, festzustellen, wie sich die Dampfdruckverminderungen in dem Konzentrationsintervall von Normallösung bis zur Zehntelnormallösung, sowohl bei Electrolyten, wie bei Nichtelectrolyten verhalten. Zu grösseren Verdünnungen überzugehen, war unmöglich, weil die Dampfdrucke zu empfindlich von der Temperatur abhängen und eine Temperaturunsicherheit von 0,0015° C. schon einen Fehler in den Dampfspannungen bedingt, der bei der Kleinheit der beobachteten Druckverminderung zu sehr in Betracht kam.

Als allgemeines Resultat ergab sich, „dass in dem Konzentrationsintervall n bis $0,1n$ nicht eine mit zunehmender Verdünnung zunehmende moleculare Dampfdruckverminderung beobachtet werden kann“ und „dass in dem angegebenen Konzentrationsintervall die Dissociation, welche wir zur Erklärung der electrolytischen Leitung annehmen, für die Dampfspannungsverminderungen nicht in gleicher Weise bestimmend ist, oder dass sich noch andere Einflüsse geltend machen, welche aus der erwarteten Zunahme der molecularen Dampfspannungsverminderung eine Abnahme machen.“

Ich glaube, es kann nicht deutlicher ausgesprochen werden, dass sich dieses Resultat nur auf das Konzentrationsintervall $0,1n$ bis n bezieht und nicht auf verdünntere Lösungen. Wenn nun Hr. Abegg schreibt: „Die Extrapolationen, die Herr Dieterici auf das Gebiet der sehr verdünnten Lösungen

1) R. Abegg, Wied. Ann. 64. p. 486—506. 1898.

2) C. Dieterici, Wied. Ann. 62. p. 616—648. 1897.

hinüber unternimmt, sind im höchsten Grade ungerechtfertigt“, so muss ich demgegenüber feststellen, dass nirgends in meiner Arbeit eine solche Extrapolation vorkommt und dass es „im höchsten Grade ungerechtfertigt“ ist, mir Folgerungen zuzuschreiben, welche an keiner Stelle der Arbeit ausgesprochen sind. Drei Beobachtungen finden sich bei mir angeführt, welche das Concentrationsintervall überschreiten, sie sind aber nicht berücksichtigt bei der obigen Aussprache des Resultates, weil sie, wie ausdrücklich betont ist, zu unsicher sind; sie sind nur erwähnt, weil sie in einem der Dissociationstheorie günstigem Sinne gedeutet werden können.

Der zweite Punkt, die zahlenmässige Berechnung, welche Hr. Abegg an meinen Beobachtungen ausführt, bedarf einer sorgfältigeren theoretischen, wie experimentellen Prüfung. Auf diese werde ich in weiteren Arbeiten noch einzugehen haben. Bemerkt sei nur, dass meinerseits nur eine qualitative Uebereinstimmung mit Loomis bez. Ponsot betont ist, d. h. eine Uebereinstimmung im oben angegebenen Verlauf der molecularen Dampfdruckverminderung nicht eine zahlenmässige, quantitative, und dass ich auch hier nicht über die Grenzen hinausgegangen bin, die durch die Unsicherheit so schwieriger Beobachtungen gezogen sind.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule, März 1898.

(Eingegangen am 24. März 1898.)

16. *Ueber die Selbstinductionscoefficienten
electrischer Resonatoren. Berichtigung; von
R. Blondlot.*

Anlässlich der Abhandlung des Hrn. S. Lagergren über die Dämpfung electrischer Resonatoren¹⁾, erlaube ich mir folgendes zu bemerken. Hr. Lagergren sagt, dass „bei der Berechnung des Selbstinductionscoefficienten eines Rechteckes H. Poincaré und ich angenommen haben, dass die Summe Σp (vgl. die Berechnung des Hrn. Lagergren) gleich dem Selbstinductionscoefficienten eines geraden Drahtes von der Gesamtlänge der Seiten sei.“²⁾ Ich bin aber keineswegs so verfahren, und nur der ungenaue Bericht über meine Berechnungsmethode, welcher sich in Poincaré's Werke „Les oscillations électriques“ findet, hat den Leser irre führen können. In meiner eigenen Abhandlung³⁾ erkläre ich vielmehr, dass ich die fünf geradlinigen Strecken des Umfangs nacheinander betrachtet, für jede den Werth von p berechnet, und endlich die fünf erhaltenen Werthe addirt habe.

Es hatte sich indess in meine ersteren Berechnungen eine Ungenauigkeit ganz anderen Ursprungs eingeschlichen. Im Januar 1894 machte Hr. Mascart mich auf denselben aufmerksam, und ich erkannte bald, dass ich in dem von der gegenseitigen Induction der parallelen Drahtstrecken herrührenden Glied den Factor 2 aus Versehen fortgelassen hatte. Die Abweichungen waren allerdings nicht sehr gross, weil das ausgelassene Glied ziemlich klein ist.

Nach Einführung des Factors 2, stimmte meine Berechnung vollkommen mit einer von Hrn. Mascart⁴⁾ auf ganz andere

1) S. Lagergren, Wied. Ann. 64. p. 290. 1898.

2) l. c. p. 297 Bemerkung.

3) R. Blondlot, Journ. de Phys. p. 532. 1891.

4) Mascart, Compt. rend. 118. p. 277. 1894.

Weise erhaltenen Formel (1), welche wiederum identisch mit $\Sigma p + \Sigma q$ ist. Als ich meine früheren Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electricischer Wellen, nach Einführung der richtigen Werthe der Selbstinductionscoefficienten, aufs neue berechnete, ergab sich, dass die Uebereinstimmung meiner Resultate untereinander beträchtlich zunahm, dass namentlich jede systematische Abweichung verschwand; dadurch wird, wie Hr. Mascart bemerkte ¹⁾, die Zuverlässigkeit der Messungen bestätigt.

Nancy, Phys. Inst. d. Universität, März 1898.

1) Mascart, l. c. p. 279.

(Eingegangen 20. März 1898.)

Druckfehlerberichtigung

zum Aufsatz von F. Koláček „Ueber das Lambert'sche Gesetz“.

Bd. 64. p. 398.

- p. 398 Citat ¹⁾, Uljanin statt Koláček.
 p. 398 Z. 14 v. o. meinen statt meine.
 p. 400 Z. 5 v. o. unabhängig statt abhängig.
 p. 400 Z. 6 v. o. ausstrahlenden statt austretenden.
 p. 400 Z. 10 v. o. $f C(1-r) \cos i$ statt $C(1-r) \cos i$.
 p. 400 Z. 18 v. o. Cauchy statt Camby.
 p. 400 Z. 23 v. o. Beugungstheorie statt Beuungstheorie.
 p. 400 Z. 28 v. o. $d\omega$ statt $d\omega$.
 p. 400 Z. 3 v. u. $\frac{\partial \varphi^*}{\partial n}$ statt $\frac{\partial \varphi^*}{n}$.
 p. 401 Z. 3 v. o. $d\omega$ statt $d\omega$.
 p. 401 Z. 14 v. o. $d\omega$ statt $d\omega$.
 p. 402 Z. 6 v. u. = 0 zu streichen.
 p. 402 Z. 9 v. u. $\varphi_1(P)$ statt $\varphi'(P)$.
 p. 402 Z. 12 v. u. statt des Integralzeichens ist f zu setzen.
 p. 403 Z. 9 u. 10 v. o. soll lauten: welcher ebenen zum jeweiligen Augenpunkte gerichteten Wellen der strahlenden Fläche entspricht“.
 p. 403 Z. 18 v. u. lies in limite.
 p. 405 Z. 1 v. u. lies Medium R, s, s' .
 p. 407 Z. 14 v. o. Anfang der Zeile lies $J_p^{(7)}$ an Stelle von $J_s^{(7)}$.

t
e
-
r
s
-
t

en
en



Optisches Institut
 von
C. REICHERT
 WIEN
 VIII., Bennaßgasse 24 u. 26.

Specialität:
Mikroskope
 1^{er} Qualität
 Mikrotome, Haemometer,
 Polarisation-Halbschatten-
 Apparate.

 *New:* 

Ferrometer

nach Dr. Ad. Jolles zur Bestimmung des Eisengehaltes im Blute.

Haemometer

nach Fleischl, modificirt nach Miescher.

Kataloge gratis und franco.

Wissenschaftliche und technische Instrumente
 für
 elektrische und magnetische Messungen
 liefern

Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes Laboratorium in besonderem Institutsgebäude.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben — deutsch, englisch, französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält insbesondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit, alle Arten von

**Widerstands-Messinstrumenten,
 Normalien**

nach Modellen der Physik.-Techn. Reichsanstalt,
 sämtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruirten Apparate,
neues Instrumentarium für Schulzwecke.

Ferner für elektrische Leitungen

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter u. Zähler
 für Gleich- und Wechselstrom jeder Messgröße.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Soeben erschien:

Beiträge
zur
Akustik und Musikwissenschaft

herausgegeben von

Dr. Carl Stumpf,

o. Professor an der Universität zu Berlin.

I. Heft:

C. Stumpf: Konsonanz und Dissonanz.

IV, 108 Seiten. Preis: 3 Mk. 60 Pf.

Vorwort des Verfassers.

Die nächste Veranlassung zur Herausgabe dieser „Beiträge“ bildete für mich der Entschluss, an Stelle der zwei noch rückständigen Bände der „Tonpsychologie“ Untersuchungen zur Musiktheorie in anderer Form an die Öffentlichkeit zu bringen. Indem ich, wie man doch thun soll, an die Leser dachte, erschien mir für die ersten und die letzten Bände ein sehr ungleiches Publikum: für jene mehr die psychologischen Fachgenossen, für diese mehr die Musikgelehrten und die nachdenklichen Musiker. Psychologen und Physiologen dagegen, soweit sie nicht zugleich musikalische Neigungen besitzen, hätten nur den allgemeinsten Fragepunkten über das Wesen der Konsonanz, des Harmoniegefühls u. dgl. tieferes Interesse entgegengebracht.

Die „Beiträge“ werden aber auch Arbeiten Anderer enthalten. Für die nächsten Hefte sind Untersuchungen aus dem hiesigen psychologischen Seminar, dessen akustische Einrichtungen nunmehr zu erwünschter Vollständigkeit gediehen sind, in Vorbereitung.

Zur „Akustik und Musikwissenschaft“ in dieser Verbindung der Begriffe rechnen wir alles, was zum Verständnis der That- sachen des Hörens und der Musik beigebracht werden kann, seien es physikalisch-physiologische, biologische, psychologische, oder seien es ethnologische, musikgeschichtliche und musiktechnische Betrachtungen. Nur rein physikalische und ebenso rein histo- rische Untersuchungen sind ausgeschlossen.

Mit zwei Beilagen: **Siemens & Halske (A.-G.) in Berlin**
und **Ferd. Dümmlers Verlagsbuchhandlung in Berlin SW. 12.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Chr. Harbers, Leipzig, Specialhaus für Photographie-Bedarf.



Gegründet 1890.

Lieferant Königl. und Universitäts-Behörden.

Mein Preislisten-Cyclus, redigirt von Professor Dr. G. Aarland, ist in 17 Heften mit ausführlichem Inhaltsverzeichnis erschienen, und bildet, von allen Seiten anerkannt, ein werthvolles Nachschlagebuch.

Meine werthen Kunden erhalten den Cyclus in hocheleganter Sammelmappe, wie auch weiter erscheinende Hefte, gratis und franco.

Andere Reflectanten zahlen hierfür $\text{M} 2.50$.

Heft I, mit wissenschaftlichen und gebräuchlichen Namen aller in Betracht kommender Chemikalien, wird Jedermann bereitwilligst gratis und franco zugesandt. Jede Auskunft wird bereitwilligst ertheilt.

Leipzig, Markt 6. I.

Chr. Harbers.

Linear- und Flächen-Bolometer

nach Lummer-Kurlbaum.

Platinblech zu den Gittern $1/1000$ mm.

== Preislisten kostenlos. ==

Paul Görs,

Berlin SW. 47, Hagelsbergerstr. 5.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fertigt als Spezialität:

Grosse Funken-Induktoren.

in höchster Vollkommenheit und gegen Durchschlagen gesichert, von 100—1000 mm Schlagweite, mit Platin- und Quecksilber-Unterbrecher.

Neuheit: Retirender Quecksilber-Unterbrecher f. grössere Induktoren.

Dieser Apparat funktioniert vorzüglich und arbeitet ohne Spritzen.

Er eignet sich speziell für Röntgen-Aufnahmen sowie Durchleuchtungen, seine Schnelligkeit ist in weiten Grenzen regulirbar.

Neue, vorzügliche Röntgen-Röhren.

Praktische Stativ für dieselben, mit schwerem Eisenfuss, langer isolirender Klemme, gestattend, die Röhre jedem Körpertheil beliebig zu nähern.

Kryptoskope in verbesserter, sehr bequemer Anordnung.

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Alle Apparate für Versuche mit Stromen hoher Frequenzzahl.

Projektionsapparate für Bogenlicht, Kalblicht oder Zirkonbeleuchtung, mit angesezierter optischer Bank.

Durch einfache, aber vortheilhafte Anordnung ist es möglich, einen derartigen Apparat mit guter Optik schon zu sehr massigem Preise zu liefern.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen und chemischen Auditorien in gediegener, zweckmässiger Ausführung. Referenzen von Universitäten, technischen Hochschulen, Gymnasien, Realgymnasien etc. stehen zu Diensten. Bis jetzt sind 106 Einrichtungen geliefert worden.

Special-Listen auf Wunsch.

Fankeninductoren zu Röntgen'schen Versuchen.

Compensationsapparate mit Clarke's Normalelement,
Rheostaten, Verschaltwiderstände, physikalische Apparate.
Elemente und Tauchbatterien.

Ampèremeter, Voltmeter, Milli-Ampèremeter.

Vierspuliges astatisches

Spiegelgalvanometer

von Dr. du Bois und Prof. Dr. Rubens.

Pyrometer mit Thermo-Element.

== Preisverzeichnisse kostenfrei. ==

Keiser & Schmidt,

Berlin N., Johannisstrasse 20.

Ia. Chlormagnesium

geschmolzen und krystallisirt

liefert als Specialität

„CONCORDIA“, chemische Fabrik auf Actien,

Leopoldshall bei Stassfurt,

für Spinnereien, Webereien, Appretur-Anstalten, Färbereien,
Brauereien und Eis-Fabriken als Kälte übertragende Flüssigkeit
(Ersatz für Chlorcalcium), zur Darstellung von Magnesia-Steinen und
-Fliesen etc. etc.

== Muster und Preise stehen zu Diensten. ==

F. A. Köhnlenz, Frauenwald i. Th. Glasinstrumenten-Fabrik

fabricirt und empfiehlt alle Arten Glasapparate aus bestem thüringer und jenser Glase. Genachte Messgeräthe, Thermometer für alle Zwecke. Areometer, Saccharometer, Alkoholorometer mit und ohne amtliche Prüfungsscheine, Glasrohre, Kochbecher, Kochflaschen, Retorten. Filtrirpapier, Achatmörser, Stative in Holz und Metall etc. etc.

== Cataloge auf Wunsch gratis. ==

Apparate für Marconi'sche und Hertz'sche Versuche

nach Angabe von

Prof. Dr. Szymanski

Keiser & Schmidt, Berlin N., Johannisstr. 20.

Physikalisch-mechanisches Institut

von

Prof. Dr. M. Th. Edelmann in München.

Präcisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität,
Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.

(Preisverzeichnisse, reich illustriert, gratis.)

Gustav Eger, Graz.

Anfertigung und Lager
chemischer, physikalischer, bak-
teriologischer Instrumente und
Apparate.

Vollständige Einrichtung von
chemischen Laboratorien.
Automatische continuirlich wirk-
kende Quecksilberpumpen (Patent
Eger), vorzüglich geeignet zum An-
pumpen von Röntgen-Röhren u. dgl.
Wasserstrahl Saug- und Gebläse-
pumpe eigener Construction.

Eigene Glasbläserei, Glasschleiferei u.
Mechanische Werkstätte.

Zu kaufen gesucht:

Poggendorf's Annalen der Physik

Bd. 81—82 (1884).

Johann Ambrosius Barth,

Verlagbuchhandlung in Leipzig.

Abnehmbare Glasschalen
(D. R. G. M.)



Beliebiges
(D. R. G. M.)

Goldene Medaillen:

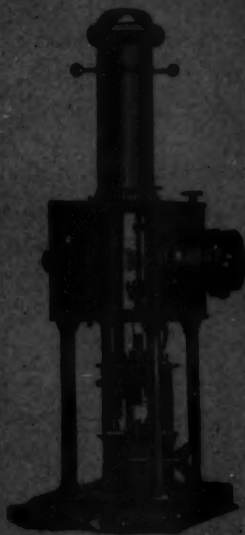
Dresden 1894. London 1897.

Schnellschwingende Analysen-Wagen
mit const. Empfindlichkeit.

A. Verbeek & Peckholdt, Dresden-A.
No. 4. Gärtnergasse No. 4.

Projections-Apparate.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

Glasphotogramme.

Spectral-Apparate. Spectrometer.
Spectrophotometer.

Photometer v. Lummer-Brodhun.

Optisches Institut
von **A. Krüss in Hamburg.**

Inhaber Dr. Hugo Krüss.

Fabrik elektrischer Apparate

Dr. MAX LEVY

2a Chausseestrasse

BERLIN N. 4

Chausseestrasse 2a

== *Specialfabrik für Röntgenapparate.* ==

Die Fabrik besteht aus 4 Abteilungen:

1. der mechanischen Werkstätte zur Herstellung von Induktoren, Unterbrechern etc.;
2. der Werkstätte zur Herstellung von Röntgenplattenhalter- und Verstärkungsschirmen;
3. der Glasbläse- und Pumpstation zur Herstellung von Röntgenröhren; der Abteilung für Nebenapparate, wie Kassetten, Stativ, Tische etc.

Illustrierte Preisliste, Drucksachen, Voranschläge kostenfrei.

Bernh. Halle, Steglitz b. Berlin.

Nicolprismen
Quarzprismen
Glasprismen
Planplatten

etc. etc.

Preislisten versende kostenfrei.

Die Annalen der Physik und Chemie

sind das vornehmste u. bewährteste Ankündigungsmittel auf dem Gebiete der Physik und Elektrizitätslehre!

Preis pro Jahrg. Petitv. 12. — 30.
Bei Wiederholung entsprechender Rabatt!

DR. H. GEISSLER'S NACHF. FR. MÜLLER

Gegründ. 1840 — BONN — Gegründ. 1940.

Specialität: Röntgen-Röhren

Neuheit — Einpolige Röntgen-Röhren für Tesla-Ströme nach Dr. Pfüger — Neuheit von vorzüglicher Wirkung, Anfertigung von Röhren jeder gewünschten Art nach Angabe, Geissler- u. Crookes-Röhren.

Spectralröhren, Teelaröhren, Argon- u. Heliumröhren etc.
Quecksilberluftpumpen, Präcisions-Glasinstrumente.

Für's Ausland werden

bewährte Recepte

zur Herstellung von Fruchtölen und Fruchtessenzen aus frischen Früchten zu kaufen gesucht, event. kommt der Betreffende nach Deutschland, um es zu erlernen.

Offerten unter „Kahl“ an die Expedition dieses Blattes erbeten.

Thüringische Glasinstrumentenfabrik

VON
Alt, Eberhardt & Jäger
in Ilmenau (Thüringen).

Eigene Hohlglashüttenwerke.

Glasschleiferei, Lampenbläsereien, Thermometer- und
Heizwaarenfabriken.

Mechanische Werkstatt, Schriftmalerei und Emailirarbeits.

Apparate
für alle speziellen Untersuchungen
der Technik.

Ärömeter (amtlich geprüft) für
Wissenschaft und Technik.

Lager von Glasgefäßen
für naturwissenschaftliche Museen,
Apotheken, Laboratorien.

*Vollständige Einrichtungen von chem.
Laboratorien.*

Alle Apparate werden auf das Exacteste nach neuesten
wissenschaftlichen Principien ausgeführt und vor dem Versandt auf ihre
Brauchbarkeit in eigenen Laboratorium geprüft.

**Naturwissenschaftliche Apparate und
Werkzeuge.**

*Bacteriologische, gasanalytische,
bodenkundliche, chemische, physikal.
u. mikroskopische Glasapparate.*

Amtlich geprüfte Thermometer
aus Jenaer Normalglas.

Chemische u. Aerztliche Thermometer
mit Prüfungsscheinen.

Glasgefäße aus Jenaer-Südbleiglas.

Franz Schmidt & Haensch,

Werkstätten für Präzisions-
Mechanik und Optik,

Berlin S.,

Stallschreiberstr.
No. 4.



**Polarisations-Apparate, Spektral-Apparate, Spektrometer,
Photometer, Spektral-Photometer, Colorimeter, Refraktometer,
Projektions-Apparate mit sämtlichen Neben-Einrichtungen (optische
Bänke etc.), mikrophotographische Apparate, Ables-Fernrohre
und -Mikroskope etc. etc.**

Prospecte gratis und franco.

Werkstatt für Präcisionswaagen von Paul Bunge **Hamburg, Ottostr. 187**

Physikalische und analytische Waagen mit und ohne Abwerrichtung, Vorrichtung zum Abwiegen 2, verstellbaren Messing, Messing, Stahl-Lithium mit großer Genauigkeit oder als auf mit dem Berner'schen.



Neuheit! Physikalische Waage mit Vorrichtung zur Verbindung der Waagebalken bei geschlossenem Gehäuse mit Messing- und Stahlnormenabmessung auf 5 Meter, zur Veranschaulichung von Gewicht, Maß 1 kg. Tragfähigkeit.

Analytische Waage mit Vorrichtung beim Aufstellen der Waagebalken das Gewicht derselben sofort in Gramm abzulesen. — Cataloge gratis und franco.

Gährungsphysiologisches Laboratorium **von Alfred Jörgensen zu Kopenhagen (V).** *Gegründet 1881.* **Praktikanten-Laboratorium.**

Unterrichtskurse in Gährungsphysiologie und Gährungstechnik für Anfänger und für weitere Fortschritte mit besonderer Berücksichtigung des Hansen'schen Systems für Reincultur und Analyse der Hefen, sowie der Anwendung ausgewählter Hefen in der Praxis. Vergleichende Versuche mit Massenculturen. Propagierapparate. Aufbewahrung der Hefen. Betriebskontrolle. Reinculturen von Milchsäurebakterien, Essigsäurebakterien u. s. w. Zymotechnische Luft- und Wasser-Analyse. — Das Laboratorium besitzt eine ausgewählte Sammlung von Culturen, Krankheitshefen, Schimmelpilzen und Gährungsbakterien.

Jeder einzelne Studierende empfängt separaten Unterricht je nach Standpunkt und Studienzweck. Der Unterricht wird in der deutschen, englischen, französischen und dänischen Sprache gegeben. Zutritt nach Vereinbarung. Lehrbücher: **M. Chr. Hansen**, „Untersuchungen aus der Praxis der Gährungsindustrie“ (Oldenbourg, München), 2. Ausgabe. Auch englische und französische Ausgabe. **Alfred Jörgensen**, „Die Mikroorganismen der Gährungsindustrie“ (Parey, Berlin), 2. Ausgabe. Auch englische und französische Ausgabe.

Laboratorium für analytische Untersuchungen und für Hefenreinzucht.

Ausschlüsse in allen auf Hefe und Gährung sich beziehenden Fragen. Betriebskontrolle. Betriebsrevisionen mit spezieller Berücksichtigung der rationalen Behandlung der Hefe. Analysen von Hefen, Mais, Wasser u. s. w. — Reine Culturen von ausgewählten Hefen (Hansen's Methode): Hefen für Exportbiere (Garunter Hefen, mit sehr hohem Vergährungsgrade), für gewöhnliche Lagerbiere (helle und dunkle Biere) für Base- oder Schenkbiere. Übergährige Hefen für schnell kührende, schwach vergährte Biere, für stark und schwach vergährte Lagerbiere. Hefen für Brauwasser, Hefefabrikation, Lufthefifikation, Melassehefen. Weinhefen, Fruchtweinehefen u. s. w. Milchsäure vergärende Hefen. — Herstellung reiner Culturen aus unreinen Hefepreparaten. — Ausführliche Anleitung zum Gebrauche der Hefe in der Praxis. Anleitung an Ort und Stelle zur Anwendung des Hefe-propagierapparates. Eine Reincultur einer geprüften Hefenrasse kann mitgebracht werden. — Gegen eine jährliche, sehr mässige Entschädigung führt das Laboratorium die notwendigen Analysen für Haupt- und Nachgährung aus, ertheilt erfahrungsmässige Rathschläge und versieht den Betrieb mit einer passenden Anzahl Hefe-Reinculturen. — Untersuchungen wegen Patentsachen bezüglich des Gährungswesens.

Ausführliches Programm resp. Tarif gratis und franco.

Rheinische Emulsions-Papier-Fabrik

Heinrich Stolle,

Köln-Ehrenfeld,

empfiehlt als für wissenschaftliche Zwecke hervorragend geeignet ihr

Mimosa-Platin-Bromsilber-Contact- u. Vergrößerungs-Papier.

Preis 3 Mark p. Meter (64 cm. breit).

Dasselbe ist bei Staatsbehörden und wissenschaftlichen Instituten
ebenso eingeführt wie bei Fachphotographen und Amateuren.

== Behandlung einfacher als bei Auscopierpapieren. ==

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer
hohen Empfindlichkeit und Gleichmässigkeit einer allgemeinen
Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und Röntgen-
aufnahmen, für Aufnahmen fliegender Geschosse, Microphotographie
und Spectralphotographie. — Orthochromatische Platten, Abzieh-
platten für Lichtdruck, Celluloidfolien.

Trockenplattenfabrik & Actien

vormals Dr. C. Schleussner in Frankfurt a. M.

R. Fuess

mechanisch-optische Werkstätten.

Steglitz bei Berlin.

Abth. I. Spectrometer, Quars- und Vacuum-Spectro-
graphen n. V. Schumann, Gitterspektrographen, Re-
fractometer und Goniometer verschiedenster Construction.

Heliostaten, Kathetometer, Ableserfernrohre,

Polarisations- und Axenwinkelapparate,

Mikroskope für physikalische u. mineralog. Untersuchungen.

Krystallpräparate, Dünnschliffe, Prismen, Linsen,

Schneide- und Schleifmaschinen.

Projectionenapparate und optische Bänke (reichhaltiger Ca-
talog auf diesem Gebiet).

Vergrößerungs- und mikrophotographische Apparate.

Abth. II. Sämmtliche Instrumente für Meteorologie etc.:
Stationen, Reise-, Laboratoriums- und Schiffsbarometer; registri-
rende Barometer; Thermometer für chemisch-physikalische und
technische Zwecke, registrirnde Thermometer; Anemometer
für die Controlle der Ventilation in Gebäuden und Berg-
werken; Wind- und Regenmesser, einfach und registrirend.

Abth. III. Apparate für Hydrotechnik etc.

= Sämmtliche Instrumente sind meist am Lager. =

2467I

Brüssel 1886, Chicago 1893, Erfurt 1894:
Vorzüglichkeitspreise und höchste Auszeichnungen.

Ephraim Greiner, Stützerbach (Thür.)

(Inhaber: Bieler, Greiner & Kühn)

Glas-Instrumenten-, Apparaten- u. Hohlglas-Fabrik.

Fabriert und liefert aus Glas von vorzüglich chemisch-technischer
Beschaffenheit als Specialitäten:

Apparate u. Instrumente jeder Art für Chemiker, Physiker, Aerzte, Pharma-
ceuten, Techniker, allerlei Fabrikgebrauch, zur technischen Gasanalyse, zur Maass-
analyse, zur Prüfung u. Untersuchung von Milch etc. — Patent-Kühlapparate
nach Dr. Ferd. Evers. Glashähne D.E.G.M.

Neu! Gesichte chem. Messgeräte nach Vorschrift d. K. Normal-Meß-Com.
Thermo-Aräometer f. Mineralöle u. specif. Gewicht, mit Aichschalen.

Normal- Aräometer, -Milchprober, -Saccharometer, -Thermometer,
sowie chemische Thermometer aus Jenaer Normal- und Boro-
silikatglas, mit und ohne amtlichen Prüfungschein.

Waagen für alle speciellen Flüssigkeiten der Alkoholometrie, Aräometrie,
Saccharometrie etc.

Thermometer für alle Zwecke, Quecksilber-Barometer u. Barometer-
röhren.

Glasröhren u. -Stäbe. In der Glashütte gefertigte Hohlglasartikel.
Horn- u. Beinwaagen, Platin- u. Porzellangeräthe, Stativs u. Aus-
rüstungsartikel.

Analysen-, Brief-, Hand-, Hydrometrische, Präcisions- u. Tourwaagen,
sowie Gewichte, genau u. ungleich, bester Qualität, in Fabriksorten.

Exacte Expert nach allen Ländern. Billige Preise.

Ausführung. Kataloge auf Wunsch franco.



E. Leitz, Wetzlar.

Filialen: Berlin N.W. u. New York 411 W. 53. Str.

Mikroskope

Mikrotome, Lupen-Mikroskope und
mikrophotogr. Apparate.

Ueber 40000 Leitz-Mikroskope im Gebrauch.

Kataloge in deutscher, englischer und französischer
Sprache kostenfrei.

Gülicher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vorteilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Constante electro-
motorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffect.



Keine Dämpfe
kein Geruch.

Keine Polarisation, da-
her keine Erschöpfung.

Betriebesstörungen
ausgeschlossen.

D. R. Patent No. 44 166.

Alleiniger Fabrikant: Julius Pintsch, Berlin C., Andreasmstr. 72/74.

Niederlage auch bei E. Leybold's Nachf., Cöln a. Rhein.

18-2-12

